

Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie  
an Silizium-Spaltflächen mit polarisiertem  
Licht im nahen UV

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktor-Grades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt  
beim Fachbereich Physik der  
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von

Helmut Becker  
aus Garbenteich (Kreis Gießen)

Frankfurt am Main, Juni 1977



Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie  
an Silizium-Spaltflächen mit polarisiertem  
Licht im nahen UV

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktor-Grades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt  
beim Fachbereich Physik der  
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von

Helmut Becker  
aus Garbenteich (Kreis Gießen)

Frankfurt am Main, Juni 1977



Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Physik der  
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt am Main



|                             |                       |
|-----------------------------|-----------------------|
| Dekan:                      | Prof. Dr. E. Schopper |
| Erster Berichterstatter:    | Prof. Dr. U. Gerhardt |
| Zweiter Berichterstatter:   | Prof. Dr. F. Granzer  |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 18. Juli 1977         |



## Zusammenfassung

Es werden die Impulsverteilungsspektren der Photoelektronen von Silizium-Einkristall-Spaltflächen bei senkrechtem Photoneneinfall vorgelegt. Die Untersuchungen finden in dem Spektralbereich statt, der mit Quarzoptiken (bis max. 7,1 eV) zugänglich ist. Das Licht wird mit Hilfe eines  $\text{MgF}_2$ -Senarmont-Prismas polarisiert und auf die Probe fokussiert. Das Photoelektronenspektrum wird unter verschiedenen Beobachtungsrichtungen mit Hilfe eines elektrostatischen Energieanalysators registriert. Diese Spektren zeigen deutliche Abhängigkeit von der Beobachtungsrichtung und der Polarisationsrichtung des anregenden Lichtes. Die Messungen werden mit einer Pseudopotentialbandstrukturechnung verglichen. Außerdem werden die Matrixelemente der zu den Spektren beitragenden Übergänge in Dipolnäherung berechnet. Die Erklärung der Meßergebnisse ist nur möglich, wenn sowohl die Energieeigenwerte, als auch die Größe der Matrixelemente zur Interpretation herangezogen werden.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41550826\\_0011](https://archive.org/details/IA41550826_0011)

## Inhaltsverzeichnis

|                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Einleitung                                                                              | 5  |
| 2. Experimenteller Aufbau                                                                  | 8  |
| 2.1 Das optische System                                                                    | 8  |
| 2.2 Das Vakuumsystem                                                                       | 10 |
| 2.3 Der Energieanalysator                                                                  | 10 |
| 2.4 Der Probenhalter                                                                       | 12 |
| 2.5 Die Spaltvorrichtung                                                                   | 13 |
| 2.6 Die Probenpräparation                                                                  | 13 |
| 2.7 Datenerfassung, Datenverarbeitung                                                      | 14 |
| 3. Meßergebnisse                                                                           | 16 |
| 4. Diskussion der gewonnenen Resultate und Vergleich<br>mit der Bandstruktur des Siliziums | 24 |
| 4.1 Bandstruktur von Silizium                                                              | 26 |
| 4.2 Interpretation der Meßergebnisse mit Hilfe<br>der Energiekonturen                      | 31 |
| 5. Schlußfolgerungen                                                                       | 47 |
| 6. Danksagung                                                                              | 49 |
| 7. Literaturverzeichnis                                                                    | 50 |



## 1. Einleitung

Bei Photoemissionsmessungen ist man zunehmend bemüht, den gesamten Informationsgehalt der emittierten Elektronen zu gewinnen. Man analysiert die emittierten Elektronen deshalb bezüglich ihrer Energie, ihres Impulses und unter Umständen ihres Spins. Außerdem variiert man den Polarisationszustand des anregenden Lichtes.

Da im Prinzip die Höhe der Oberflächenbarriere bekannt ist und aus Symmetriegründen beim Durchtritt durch die ideale Oberfläche die Tangentialkomponente des Impulses erhalten bleibt, kann man aus der Messung von Energie und Impuls im Vakuum auf Energie und Pseudoimpuls im Kristall zurückschließen.<sup>1</sup>

Zur Interpretation der Abhängigkeit von Frequenz und Polarisationszustand des eingestrahlten Lichtes benötigt man ein Modell des Photoemissionsprozesses. Hier hat sich bei der Interpretation der winkelaufgelösten Photoemission aus Metallen das sogenannte Dreistufenmodell bewährt.<sup>2,3,4,5</sup>

Es besteht aus der optischen Anregung des Elektrons durch direkte Band-Band-Übergänge, wobei der Pseudoimpuls des Elektrons erhalten bleibt. Die zweite Stufe ist der Transport des angeregten Elektrons zur Oberfläche, und die dritte Stufe besteht im Durchtritt des ungestreuten Elektrons durch die Oberflächenbarriere. Hierbei ist der erste Prozeß durch Berechnungen der Volumenbandstruktur des Kristalls quantitativ zugänglich. Über die Vorgänge beim Transport zur Oberfläche und bei der Streuung an der Oberflächenstruktur weiß man i.A. sehr viel weniger, so daß man sich hier mit Abschätzungen begnügen muß.

Eine zweite Betrachtungsweise ist es, den Photoemissionsprozeß als zeitinvertierten LEED-Prozeß anzusehen.<sup>6</sup>

Bei LEED (low energy electron diffraction) koppelt das einlaufende Elektron an die Bloch-Zustände des



Kristalles und die reflektierten ebenen Wellen im Vakuum. Hierbei müssen die Wellenfunktion und deren Ableitung innerhalb und außerhalb des Kristalles stetig aneinander angepaßt werden.

Betrachtet man den Photoemissionsprozeß aus dieser Sicht, so gehört das auslaufende Elektron bereits zur Wellenfunktion des Endzustandes, der durch die optische Absorption angeregt wird. Inelastische Streuprozesse aus diesem Endzustand heraus berücksichtigt man bei LEED über einen imaginären, ortsunabhängigen Anteil des Potentials, der die möglichen Relaxationskanäle summarisch erfaßt.

In der vorliegenden Arbeit wird jedoch die gemessene Energie-, Winkel- und Polarisationsabhängigkeit der Photoelektronen mit Hilfe von direkten Elektronenübergängen zwischen Volumenblochzuständen erklärt. Erste Messungen der Winkel- und Polarisationsabhängigkeit der Photoemission an Silizium (111)-Spaltflächen wurden 1963 von G.W.Gobeli, F.G.Allen und E.O.Kane<sup>7</sup> vorgelegt. Bei diesen Messungen konnte jedoch nur eine Winkelabhängigkeit bezüglich der azimuthalen Richtung gefunden werden, da über die polaren Richtungen aufsummiert wurde. Die Autoren finden mit polychromatischem Licht von maximal 5.8 eV Photonenenergie eine Abhängigkeit von der Beobachtungsrichtung und der Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichtes. Einen Vergleich mit der Bandstruktur konnten sie noch nicht vornehmen.

Die hier vorgelegten Messungen sind im Gegensatz zu den damaligen Untersuchungen mit monochromatischem Licht bei höheren Photonenenergien durchgeführt. Außerdem sind die Elektronen sowohl bezüglich des polaren als auch des azimuthalen Emissionswinkels diskriminiert. Die so gewonnenen Informationen reichen aus, um einen Vergleich mit Bandstrukturechnungen durchzuführen.



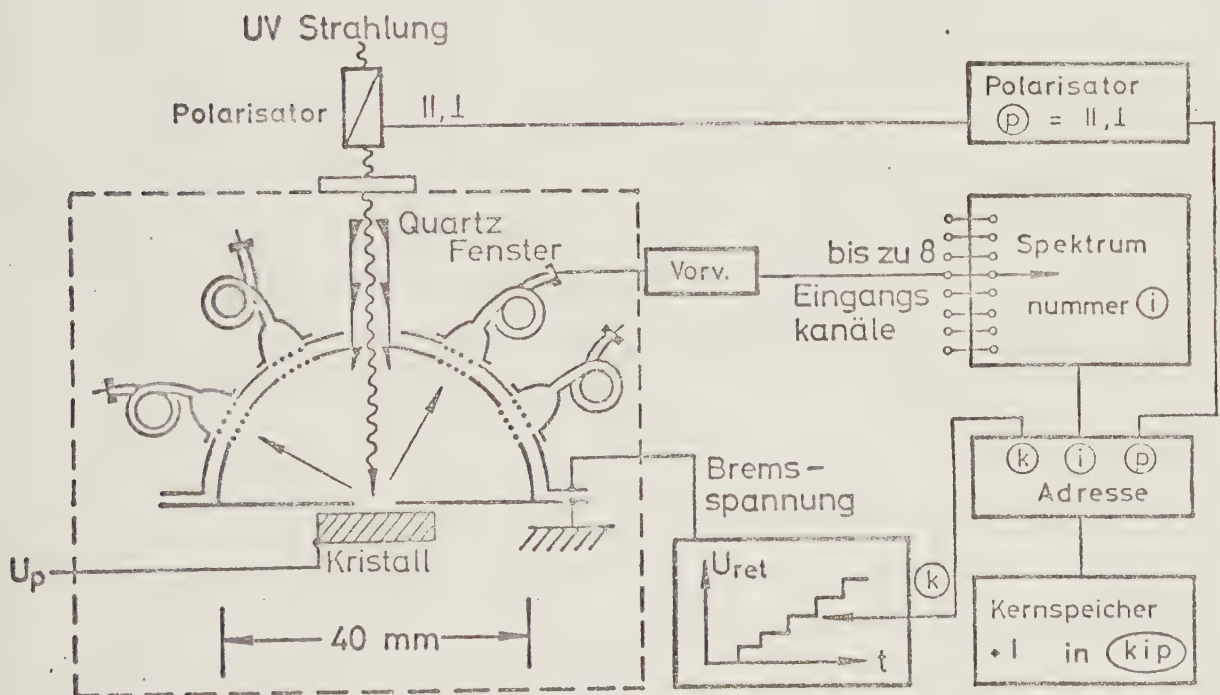
Im nächsten Kapitel wird der experimentelle Aufbau bei den durchgeführten Untersuchungen beschrieben. Danach werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und dann auf ihre Verträglichkeit mit Volumenbandstrukturberechnungen hin untersucht. Das letzte Kapitel diskutiert die gezogenen Schlüsse.



## 2. Experimenteller Aufbau

### 2.1 Das optische System

Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Fig.1 gezeigt. Als Lichtquelle dient eine kommerzielle Deuteriumlampe, deren Licht mit Hilfe eines Bausch+Lomb-Gittermonochromators spektral zerlegt wird. Das aus dem Monochromator austretende Licht wird von einer Quarzlinse parallelisiert und mit einem Senarmont-Prisma aus  $\text{MgF}_2$  polarisiert. Das Polarisationsprisma ist um seine Längsachse drehbar gelagert, so daß die Polarisationssebene hin und her geklappt werden kann. Um gleich große Intensitäten für beide Polarisations-



**Fig.1** Schema des experimentellen Aufbaus.

Die auf die Probe fallende monochromatische UV-Strahlung wird mit einem  $\text{MgF}_2$ -Senarmont-Prisma polarisiert. Als Elektronendetektoren sind sechs Kanalelektronenvervielfacher in zwei zueinander senkrechten Ebenen angebracht.



richtungen zu erhalten, liegen die Polarisations Ebenen in einem Winkel von  $45^\circ$  zum Austrittsspalt des Monochromators. Mit einer Quarzkompensationsplatte werden die Intensitäten so abgeglichen, daß sie um weniger als ein Prozent voneinander abweichen. Das verwendete Polarisationsprisma hat eine Eintrittsfläche von  $8 \times 10 \text{ mm}^2$  und eine Länge von 28 mm. Dies führt zu einem Divergenzwinkel zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl von nur  $2,5^\circ$ . Das ohne Ablenkung austretende ordentliche Bündel fällt in Autokollimation durch ein Suprasilfenster auf die im Ultrahochvakuum befindliche Probe. Durch die Verwendung einer Quarzoptik ist der zur Verfügung stehende Photonenenergiebereich durch die hier bei 175nm einsetzende Absorption des Quarzes beschränkt. Durch die Beschränkung auf diesen Photonenenergiebereich ist man jedoch in der Lage, das Ultrahochvakuumsystem mit einem Fenster zu verschließen. Man kann daher wesentlich bessere Vakua erzeugen als in einem fensterlosen System. Um den ganzen Wellenlängenbereich bis 175nm ausnutzen zu können, müssen Vorkehrungen getroffen werden, um die unterhalb 200nm einsetzende Sauerstoffabsorption zu vermeiden. Deshalb wird das komplette optische System in eine Stickstoffatmosphäre gesetzt und laufend mit Stickstoff gespült.

Um zu gewährleisten, daß das auf die Probe treffende Licht vollständig linear polarisiert ist, muß sichergestellt sein, daß das Polarisationsprisma mit nahezu parallelem Licht beleuchtet wird. Dazu wird der Austrittsspalt des Monochromators durch eine Lochblende mit 1mm  $\varnothing$  ersetzt. Das Auflösungsvermögen des Monochromators ist bei allen Messungen etwa 0,1 eV. Die Transmission der eingesetzten optischen Bauteile wird überprüft, und die besten zur Verfügung stehenden Komponenten werden ausgewählt.



## 2.2 Das Vakuumsystem

Das Vakuumsystem besteht aus Edelstahl. Es ist vollständig metallgedichtet. Die Materialien, die in der Vakuumkammer eingesetzt sind, erlauben Ausheiztemperaturen von ungefähr  $250^{\circ}\text{C}$ . Alle in das System hineinreichenden Teile sind an Flanschen montiert. Auf einem Flansch befindet sich der Energieanalysator mit allen notwendigen Durchführungen sowie dem optischen Fenster. Der gegenüberliegende Flansch enthält eine Schiebedurchführung, auf der der Probenhalter montiert ist, und eine Durchführung, über die die Probe auf ein definiertes Potential gelegt werden kann. An anderen Stellen sitzen die Spaltvorrichtung, ein Taumelstab mit dessen Hilfe die Probe um ihre Längsachse gedreht werden kann, das Vakuummeßsystem sowie Sichtfenster, die es erlauben, die Probenposition zu kontrollieren. Gepumpt wird mit einer elektrostatisch arbeitenden Ionengetterpumpe. Der Enddruck des Systems liegt nach zwölfstündigem Ausheizen bei  $250^{\circ}\text{C}$  unter  $10^{-10}$  Torr. Vakua dieser Größenordnung sind erforderlich, da die Messungen an einer Spaltfläche mehrere Tage in Anspruch nehmen und eine stark mit Fremdatomen belegte Oberfläche deutlich andere Resultate liefert als eine frische Spaltfläche.

## 2.3 Der Energieanalysator

Der Energieanalysator<sup>8</sup> besteht aus zwei konzentrischen Kupferhalbkugeln mit 40 bzw. 44 mm Innendurchmesser. Die Äquatorebene besteht aus einem Kupferblech mit einem Loch von 5 mm  $\varnothing$  in der Mitte. Auf dem Pol der äußeren Halbkugel sitzt ein Rohr durch das das einfallende Licht auf die Probe fällt. In dem Rohr sind drei Lochblenden mit 3 mm  $\varnothing$  angebracht, die verhindern,



daß an den Rohrwänden reflektiertes Licht in den Analysator gelangen kann und dort nicht von der Probe stammende Photoelektronen erzeugt. Durch diese Blenden ist auch der Durchmesser des Leuchtflecks auf der Probe gegeben. Das senkrecht auf die Probe treffende Licht wird, sofern die optische Qualität der Probenoberfläche gut ist, in sich reflektiert und verläßt den Energieanalysator wieder. Auf den beiden Halbkugeln befinden sich Öffnungen mit 5mm  $\varnothing$ . Sie sind mit Kupfernetzen mit einer Maschenweite von 33 $\mu$ m bedeckt. Die Öffnungen sind in zwei zueinander senkrechten Ebenen angebracht. In einer Ebene liegen vier Fenster mit Polwinkeln von  $\bar{\vartheta}=30^\circ$  und  $\bar{\vartheta}=60^\circ$ . In der dazu senkrechten Ebene sind zwei Fenster unter  $\bar{\vartheta}=45^\circ$ . Energieanalysator und Polarisationsprisma werden so zueinander justiert, daß die Polarisationssebene des eingestrahlten Lichtes parallel bzw. senkrecht zu den durch die Fenster definierten Austrittsebenen der registrierten Photoelektronen liegt.

Zwischen den beiden Halbkugeln kann eine Gegenspannung angelegt werden. Nur die Elektronen, deren kinetische Energie größer als die angelegte Gegenspannung ist, können die Strecke zwischen den beiden Kugeln durchlaufen. Die Energieauflösung des Analysators ist besser als 0,1 eV. Die Winkelauflösung der Anordnung, die durch die Größe der Fenster und den Durchmesser des Leuchtflecks bestimmt ist, liegt in der Größenordnung 0,05 sterad.

Elektronen, die die Analysatorstrecke überwunden haben, werden durch einen Kanalelektronenvervielfacher nachgewiesen. Die ausgelösten Impulse mit einer typischen Halbwertsbreite von 10ns und einer mittleren Amplitude von 100mV werden von einem Triggervorverstärker diskriminiert und in TTL kompatible Rechteckimpulse umgesetzt. Das Dunkelzählen der Kanalelektronenverviel-



facher liegt in der Größenordnung  $0,01 \text{ Puls/sec.}^{9,10}$

Die Differenz zwischen der Elektronenaffinität der Probe und der Austrittsarbeit des Analysatormaterials kann durch Anlegen einer kompensierenden Spannung an die Probe ausgeglichen werden. Die Rückseite des Analysators ist mit Glimmer gegen die Probe elektrisch isoliert.

Da die zu erwartenden Photoelektronen relativ geringe Energien ( $0-2\text{eV}$ ) haben, muß dafür gesorgt werden, daß vorhandene Magnetfelder möglichst gut kompensiert werden. Dies geschieht mit Hilfe einer Helmholtzspule. Das verbleibende Restmagnetfeld ist kleiner als  $0,05 \text{ Gauß}$ . Der sich daraus ergebende Winkelfehler für Elektronen mit einer kinetischen Energie von  $2\text{eV}$  beträgt maximal  $0,5^\circ$ .

#### 2.4 Der Probenhalter

Der Probenhalter erlaubt es, die Probe um ihre Längsachse um definierte Winkel zu drehen. Zu diesem Zweck wird er mit zwei Kugellagern gelagert. Um zu vermeiden, daß die Kugellager unter Ultrahochvakuumbedingungen fressen, muß man für die Kugeln andere Materialien als für die Lagerschalen verwenden. Die Materialien müssen jedoch UHV-tauglich sein. Aus diesem Grund werden Glaskugeln hoher Präzision eingesetzt. Der Probenhalter wird auf eine kommerzielle UHV-Schiebedurchführung aufmontiert und kann so in verschiedene Positionen bewegt werden. Längs des Umfanges des Probenhalters sind in regelmäßigen Abständen Kerben angebracht. Zum Drehen der Probe werden die Kerben in Reichweite einer Taumelstange gebracht. Die Taumelstange ist eine in einen Metallbalg eingeschweißte Stahlstange, die auf der Atmosphärenseite durch eine Kardanaufhängung geführt wird. Mit ihrer Hilfe kann die Probe kerbenweise ( $1 \text{ Kerbe} \rightarrow$  entspricht  $7,5^\circ$ ) weitergedreht werden. Außerdem kann mit



der Schiebedurchführung die Probe zum Spalten zwischen die Schneiden der Spaltvorrichtung positioniert werden. Da beim Spalten Kräfte auftreten können, die die Probe aus dem Halter reißen könnten, sitzt die Probe selbst am Ende einer Spiralfeder. Nach dem Spalten wird die Probe so gedreht, daß die gewünschte kristallographische Ebene parallel zu der durch die Detektoren definierten Ebene ist und dann an die Rückwand des Analysators gefahren.

## 2.5 Die Spaltvorrichtung

Das Spalten wird durch das Gegeneinanderbewegen einer Hartmetallschneide und einer Gegenschneide bewirkt. Die Gegenschneide besteht aus einer verkürzten Rasierklinge, die mit dünnem Kupferblech bedeckt ist. Die Kombination eines harten mit einem weichen Material erweist sich als günstig. Schneide und Gegenschneide befinden sich an Edelstahlstangen, die an Metallbälgen angeschweißt sind. Sie können von der Atmosphärenseite her relativ zur Spaltprobe justiert werden. Die gegenläufige Bewegung der Schneiden wird durch ein Rechts-Links-Gewinde atmosphärenseitig bewirkt. Bei der Konstruktion der Spaltvorrichtung muß vermieden werden, daß gleiche Materialien aufeinander reiben können, da sie sonst kalt miteinander verschweißt werden können. Aus diesem Grund werden sämtliche Führungselemente als Kupferbuchsen ausgebildet.

## 2.6 Die Probenpräparation

Als Probe wird aus einem vororientierten Siliziumeinkristall ein Quader mit den ungefähren Abmessungen 8x8x20 mm herausgesägt. Dieser Quader wird nun nochmals mit Hilfe von Laue-Aufnahmen orientiert und dann an zwei gegenüberliegenden Seiten mit Einschnitten versehen.



Die Einschnitte liegen senkrecht zur  $[111]$ -Richtung mit einer Breite und Tiefe von 0,5 mm in einem Abstand von 3 mm. Sie werden mit einer Drahtsäge angebracht. Anschließend werden die Proben in CP 6<sup>16</sup> geätzt, um Verspannungen, die durch das Sägen eingebracht wurden, zu beseitigen. Es erweist sich als zweckmäßig, die Kerben zusätzlich mit einer Diamantnadel anzuritzen, um reproduzierbarere Spaltflächen zu erhalten. Die Probe wird danach mit Methanol gespült, in den Probenhalter eingesetzt und in das UHV-System eingebaut. Das System wird ausgeheizt. Nach Erreichen des Endvakuums von  $8 \times 10^{-11}$  Torr wird der Kristall gespalten und die Spaltfläche in die richtige Position an der Analysatorrückwand gebracht.

Da Silizium nicht sehr gut spaltet, sind die erhaltenen Oberflächen optisch nicht ganz einwandfrei.

## 2.7 Datenerfassung, Datenverarbeitung

Die Ausgangsimpulse der sechs eingesetzten Kanalelektronenvervielfacher werden simultan in einen ihnen zugeordneten Teil der ersten Hälfte des Speichers eines Vielkanalanalysators gezählt. Während der Messung wird die zwischen den beiden Halbkugeln anliegende Analysatorspannung jede Sekunde um einen konstanten Betrag von einem eingestellten Minimalwert zu einem Maximalwert durchgeschaltet. Ist ein Zyklus abgelaufen, wird die Gegenspannung wieder auf den Anfangswert zurückgeschaltet und der Polarisator wird um neunzig Grad gedreht. Die registrierten Impulse werden nun in die zweite Speicherhälfte des Vielkanalanalysators gespeichert. Ist die Maximalspannung wieder erreicht, so beginnt das Ganze wieder von vorne. Typische Meßzeiten sind 4-6 Stunden. In dieser Zeit werden in den ersten Kanälen in der Größenordnung  $5 \times 10^5$  Ereignisse



registriert.

Die auf diese Weise erhaltenen Meßkurven haben die Form

$$Z(E') = \sum_{E=0}^{E'} N(E) + \text{Dunkelzählen}$$

Das Dunkelzählen der Detektoren kann vernachlässigt werden. Die verwendete Ionengetterpumpe produziert jedoch in hohem Maße Ionen und Röntgenquanten, die ein erhebliches Dunkelzählen verursachen. Dieses Dunkelzählen ist allerdings nicht von der eingestellten Analysatorenergie abhängig, so daß es lediglich zum energieunabhängigen Rauschuntergrund beiträgt.

Das so gewonnene integrale Spektrum wird nun numerisch differenziert. Man erhält

$$N(E + \frac{1}{2} \Delta E) = Z(E) - Z(E + \Delta E)$$

Der uns zur Verfügung stehende Vielkanalanalysator erlaubt das Speichern der akkumulierten Daten auf Magnetband und ebenfalls das numerische Differenzieren.

Die Steuerung des Experimentes wird durch ein festverdrahtetes Interface geleistet.<sup>11</sup> Es schaltet die Analysatorspannung zyklisch weiter und kontrolliert auch die Polarisatorstellung. Außerdem setzt es die Adresse, unter der das gerade registrierte Ereignis im Speicher des Vielkanalanalysators abgespeichert werden soll. Jeder auf irgendeiner Leitung ankommende Impuls blockiert für etwa 10 µsec die anderen Leitungen. In dieser Zeit wird in den Speicher, dessen Adresse durch die Polarisatorstellung, die Signalleitung und die gerade eingestellte Gegenspannung definiert ist, ein Puls hinzuaddiert. Anschließend wird das Interface wieder in den Wartezustand versetzt. Die Totzeitverluste sind bei der maximalen Zählrate von einigen Kilohertz pro Eingangskanal vernachlässigbar.



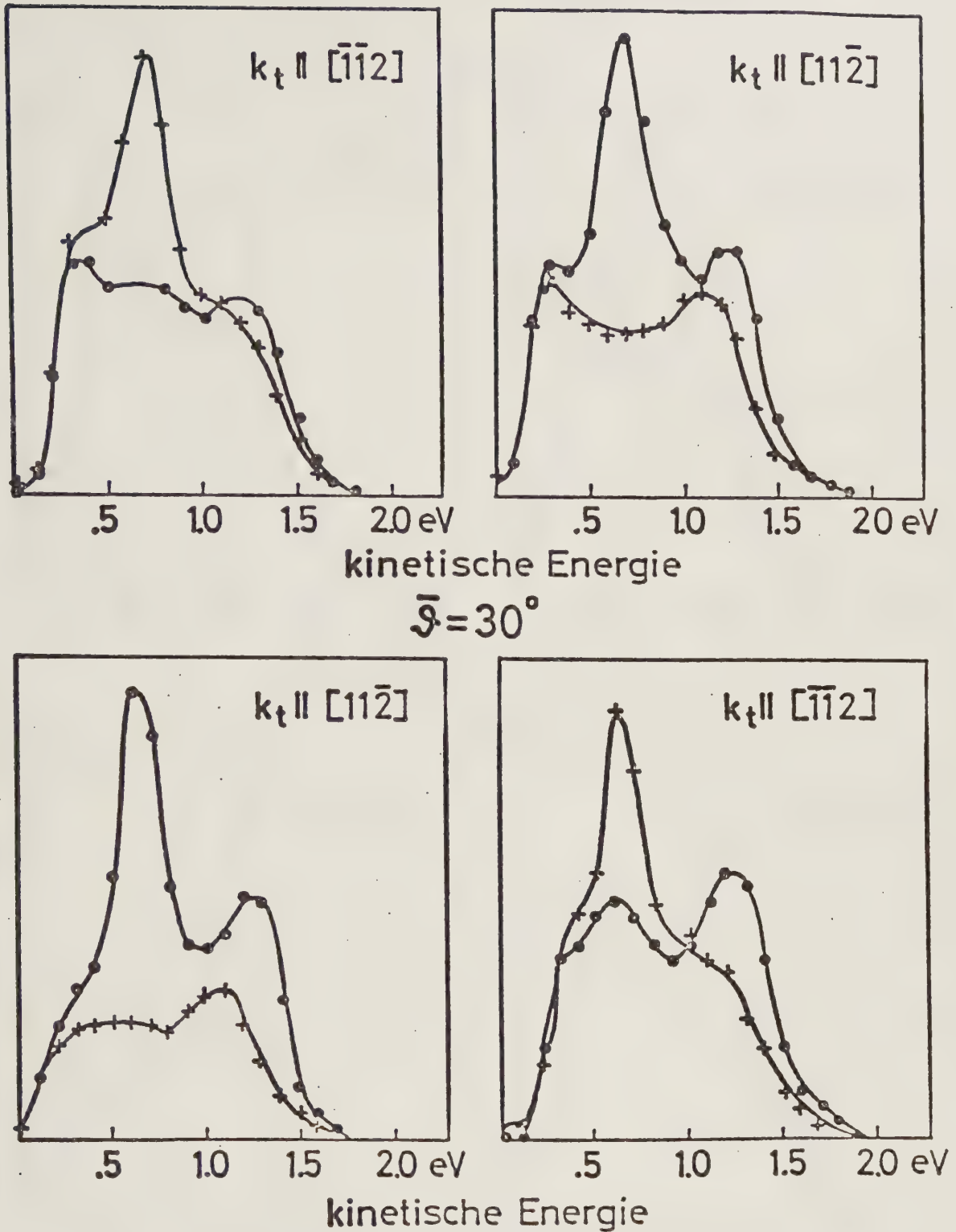
### 3. Meßergebnisse

Die Fig. 2-6 zeigen einen Teil der gemessenen Energieverteilungskurven für eine Silizium-(111)-Spaltfläche. Bei den hier nachgewiesenen sehr langsamen Elektronen haben alle Streufelder und Kontaktpotentiale einen sehr großen Einfluß. Außerdem sind die Nachweiswahrscheinlichkeiten in den einzelnen Kanalelektronenvervielfachern in dem hier untersuchten Energiebereich unterschiedlich. Deshalb werden alle Kurven so normiert, daß das Maximum auf gleicher Höhe ist. Gemessen werden die gezeigten Spektren jeweils in allen kristallographisch äquivalenten Emissionsebenen. Dabei erweist sich die Reproduzierbarkeit der Messungen bezüglich des Vorzeichens des Polarisations-effektes als gut. Die relative Höhe der Peaks kann jedoch erheblich schwanken. In den gezeigten Figuren bedeuten Kreuze bzw. Punkte, daß das Licht senkrecht bzw. parallel zur Ausfallsebene der Elektronen polarisiert ist. Die Ausfallsebene ist für die Fig. 2,3,5 und 6 die  $(1\bar{1}0)$ -Ebene. Ausfallsebene der Fig. 4 ist die  $(11\bar{2})$ -Ebene. Darüberhinaus ist die Richtung der Tangentialkomponente des Impulses der emittierten Elektronen angegeben.  $\bar{\varphi}$  bezeichnet den mittleren Polwinkel des Austrittsfensters.

Die Figuren 2 und 3 zeigen das Energieverteilungsspektrum einer Si-(111)-Spaltfläche bei einer Photonenenergie von 7,1 eV. In Fig. 2 ist  $\bar{\varphi} = 30^\circ$  und in Fig. 3 ist  $\bar{\varphi} = 60^\circ$ . Bei den unteren Kurven ist der Kristall gegenüber den oberen um  $60^\circ$  um die Oberflächennormale gedreht. Aus Symmetriegründen sollten bei Vernachlässigung der später besprochenen Oberflächenrekonstruktion die Spektren über Kreuz identisch sein. Die relative Höhe der Peaks ist jedoch unterschiedlich. Hierfür kann es verschiedene Ursachen geben. Zum einen ist die Orientierung des Kristalls bezüglich des Energieanalysators in azimuthaler Richtung nur auf etwa  $\pm 2^\circ$  genau. Außerdem kann beim Andrücken des



$\bar{\vartheta} = 30^\circ$



**Fig. 2** Winkelaufgelöste Energieverteilungskurven für eine Si-(111)-Spaltfläche. Die Photonenenergie des eingestrahlichten Lichtes beträgt 7,1 eV.  $\bar{\vartheta}$  ist der Polwinkel des Beobachtungsfensters. Kreuze bzw. Punkte bedeuten, daß der Polarisationsvektor des Lichtes senkrecht bzw. parallel zur Ausfallsebene der Elektronen ist. Die Ausfallsebene ist hier die  $(1\bar{1}0)$ -Ebene. Außerdem ist die Richtung der Tangentialkomponente des Elektronenimpulses  $k_t$  angegeben. Bei den beiden unteren Meßkurven ist der Kristall gegenüber den oberen Kurven um  $60^\circ$  gedreht. Die Meßkurven sollten aus Symmetriegründen über Kreuz identisch sein. Alle Kurven sind auf gleiche Maximalhöhen normiert.



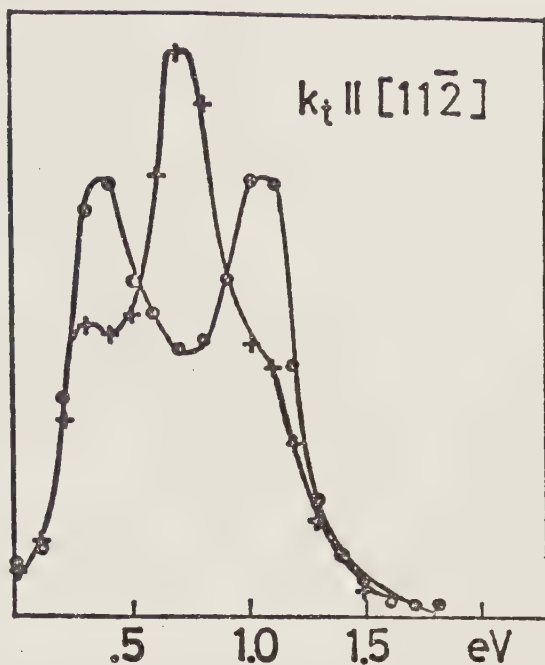
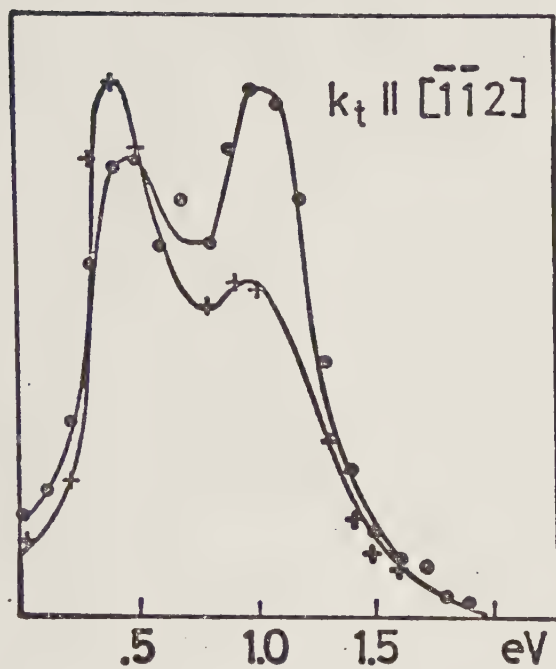
Si (111)

 $\hbar\omega = 7.1 \text{ eV}$ 

-18-

 $\bar{\vartheta} = 60^\circ$ 

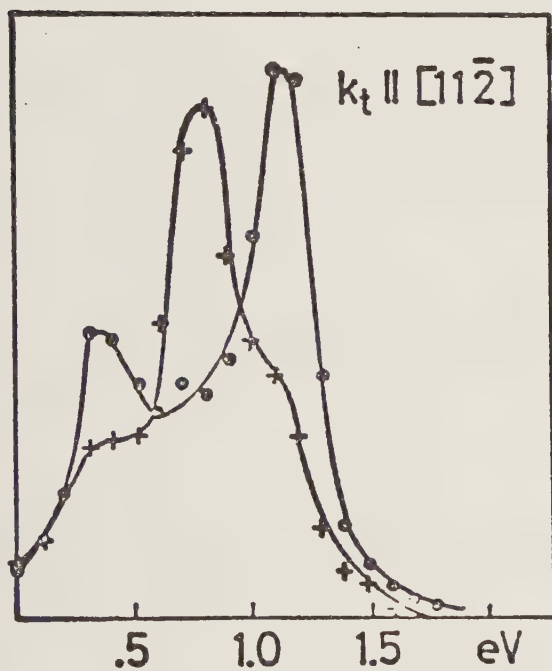
Energieverteilung



kinetische Energie

 $\bar{\vartheta} = 60^\circ$ 

Energieverteilung



kinetische Energie

**Fig. 3** Winkelaufgelöste Energieverteilungskurven  
 Ähnlich wie Fig. 2, jedoch ist hier der  
 Beobachtungswinkel  $\bar{\vartheta} = 60^\circ$ .



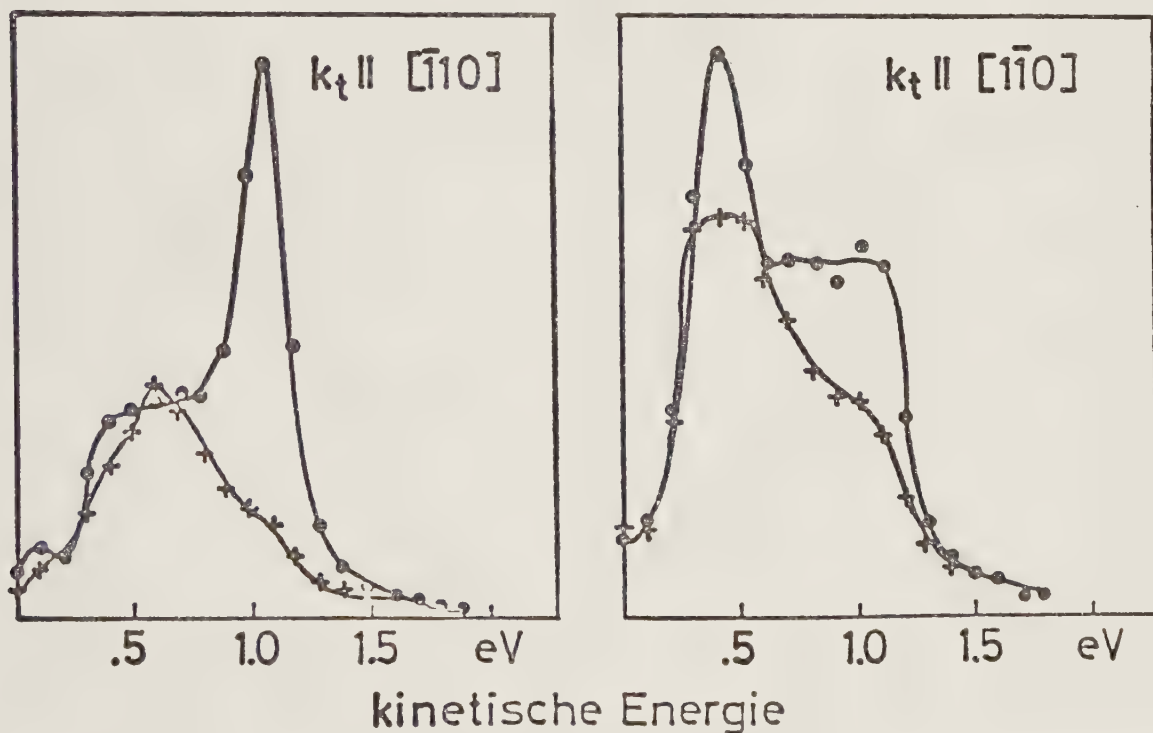
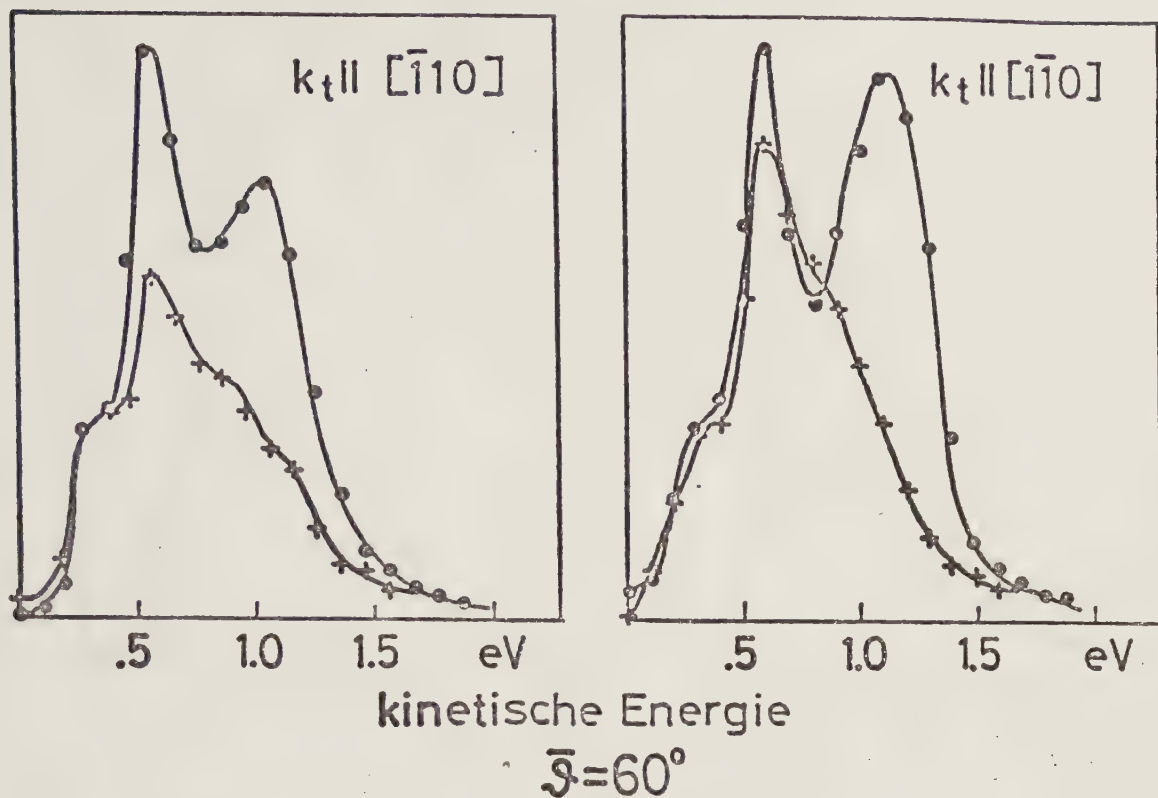
Kristalls an die Analysatorrückwand die Probe in elektrischen Kontakt mit dem Analysator kommen. Das führt zu undefinierten Probenpotentialen. Deshalb wird der Kristall nur ganz leicht an den Analysator herangefahren. Das führt dazu, daß die Oberflächennormale nicht genau senkrecht zur Analysatorebene steht. Die hierdurch hervorgerufene Abweichung liegt ebenfalls in der Größenordnung  $2^\circ$ , jedoch immer gleichgerichtet, da der Kristall unter dem Einfluß seines Gewichtes an der Feder etwas durchhängt. Daß schon kleine Winkelfehler einen erheblichen Einfluß auf die Höhe der einzelnen Peaks haben können, läßt sich durch einen Vergleich mit LEED-Ergebnissen erhärten. Auch hier kann man die Intensitäten äquivalenter Reflexe durch kleine Kristalldrehungen stark ändern.

Neben diesen experimentellen Unsicherheiten gibt es bei Si-Spaltflächen eine  $2 \times 1$  Überstruktur durch Oberflächenrekonstruktion.<sup>12</sup> Bei einer  $2 \times 1$  Überstruktur ist jede zweite Atomreihe gegenüber der benachbarten angehoben oder abgesenkt. In welcher Richtung sich diese Überstruktur ausbildet ist im Voraus nicht zu sagen. Die ideale Si-(111)-Oberfläche hat als Symmetrieelemente zwei dreizählige Drehungen und drei Spiegelungen (Gruppe  $C_{3v}$ ). Die rekonstruierte Oberfläche hat jedoch nur eine Spiegelung als Symmetrieelement (Gruppe  $C_s$ ). Daher sind nicht mehr alle Ebenen, die bezüglich der idealen Oberfläche Spiegelebenen sind, auch Spiegelebenen der rekonstruierten Oberfläche. Daraus folgt, daß Detektorpositionen, die bezüglich der idealen Oberfläche äquivalent sind, dies nicht mehr bezüglich der rekonstruierten Oberfläche sind.

Fig. 4 zeigt eine winkelaufgelöste Energieverteilungskurve für  $\hbar\omega = 6,9$  eV. Die Detektoren sitzen in diesem Fall in einer  $(11\bar{2})$ -Ebene d.h. symmetrisch zu einer  $(1\bar{1}0)$ -Spiegelebene. Daher sollten die Spektren für gleiche Emissionswinkel identisch sein. Aus den genannten



Si (111)  $\hbar\omega = 6.9 \text{ eV}$   
 $\bar{\vartheta} = 30^\circ$



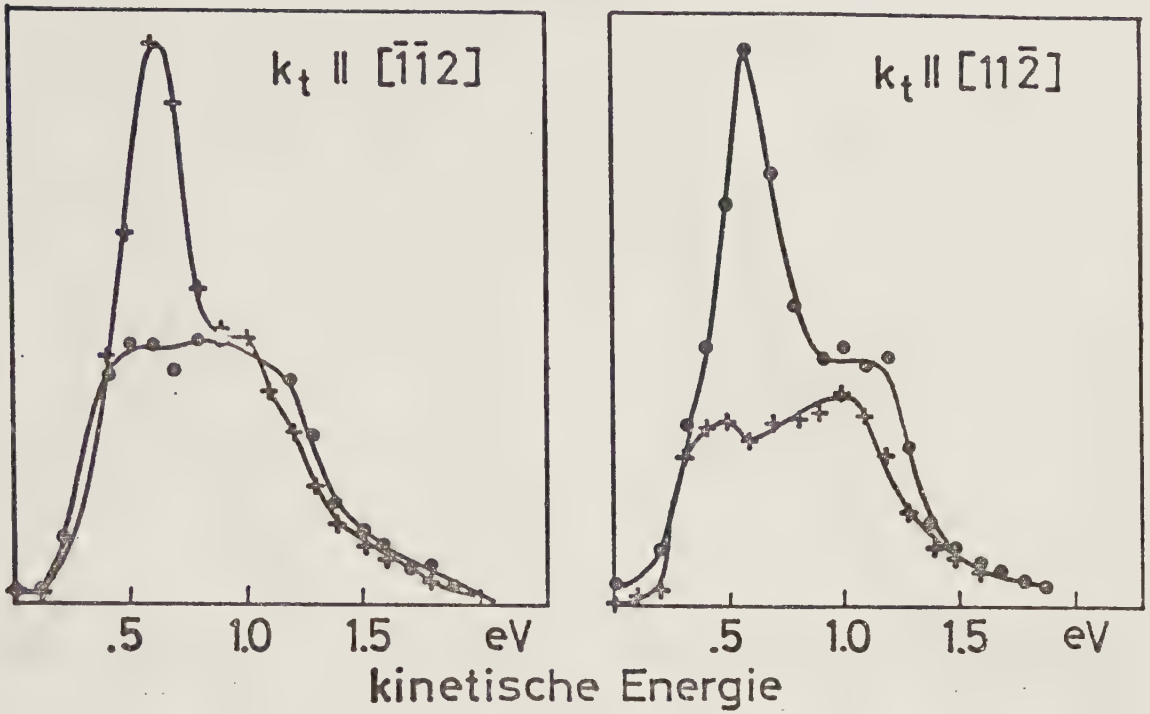
**Fig. 4** Winkelaufgelöste Energieverteilungskurven  
 ähnlich wie vorher, jedoch beträgt die Photonen-  
 energie 6,9 eV, und die Ausfallsebene ist die  
 (11 $\bar{2}$ )-Ebene. Die Detektoren sitzen also sym-  
 metrisch zu einer Spiegelebene des Kristalls.  
 Deshalb sollten die Energieverteilungskurven  
 für gleiche Beobachtungswinkel identisch sein.



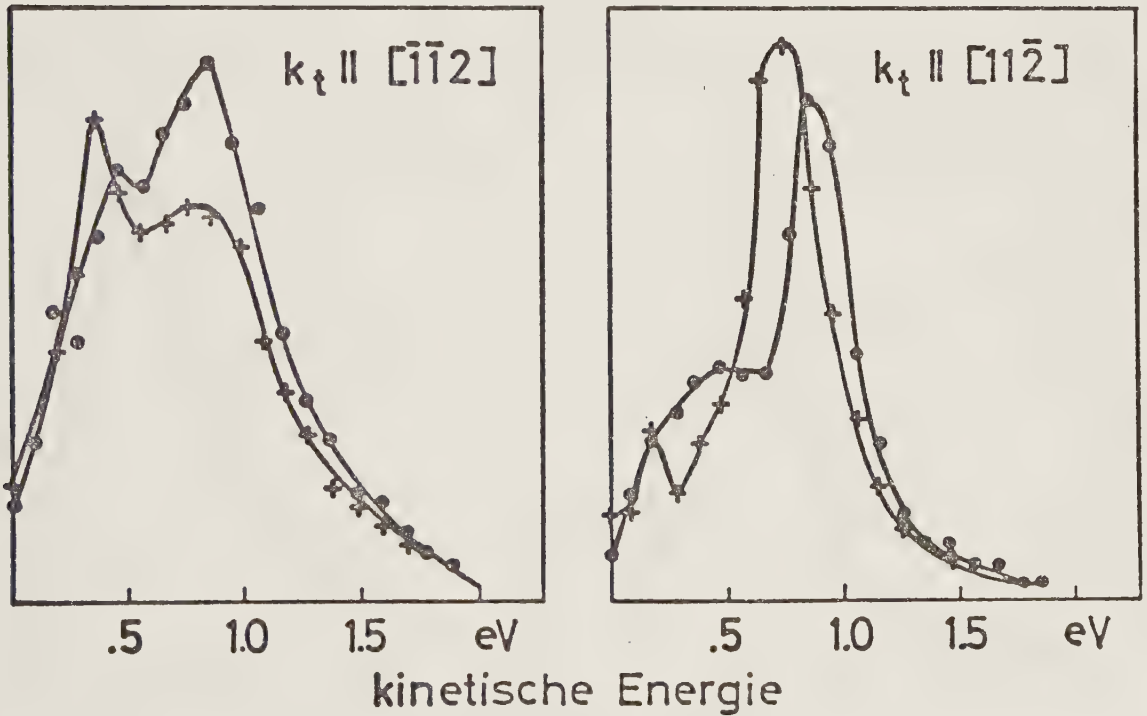
Si (111)

$\hbar\omega = 6.9 \text{ eV}$

$\bar{\theta} = 30^\circ$



$\bar{\theta} = 60^\circ$



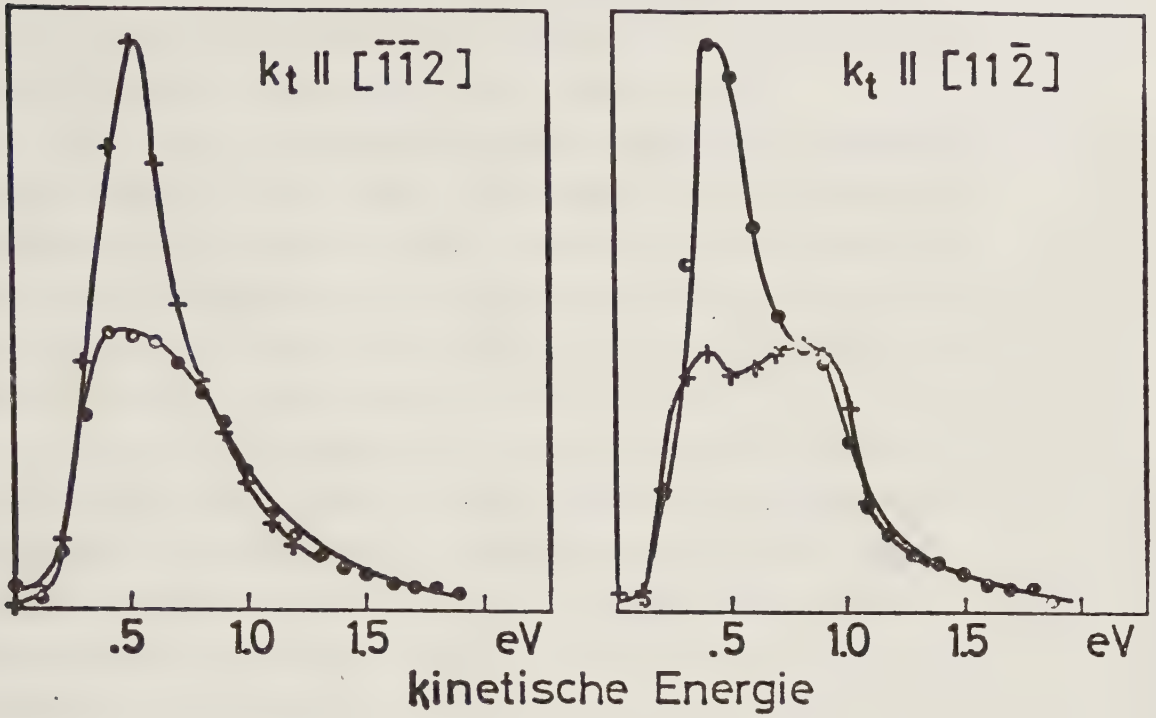
**Fig. 5** Winkelaufgelöste Energieverteilungskurven  
ähnlich wie vorher, Ausfallsebene ist die  
(110)-Ebene. Die Photonenenergie ist 6,9 eV.



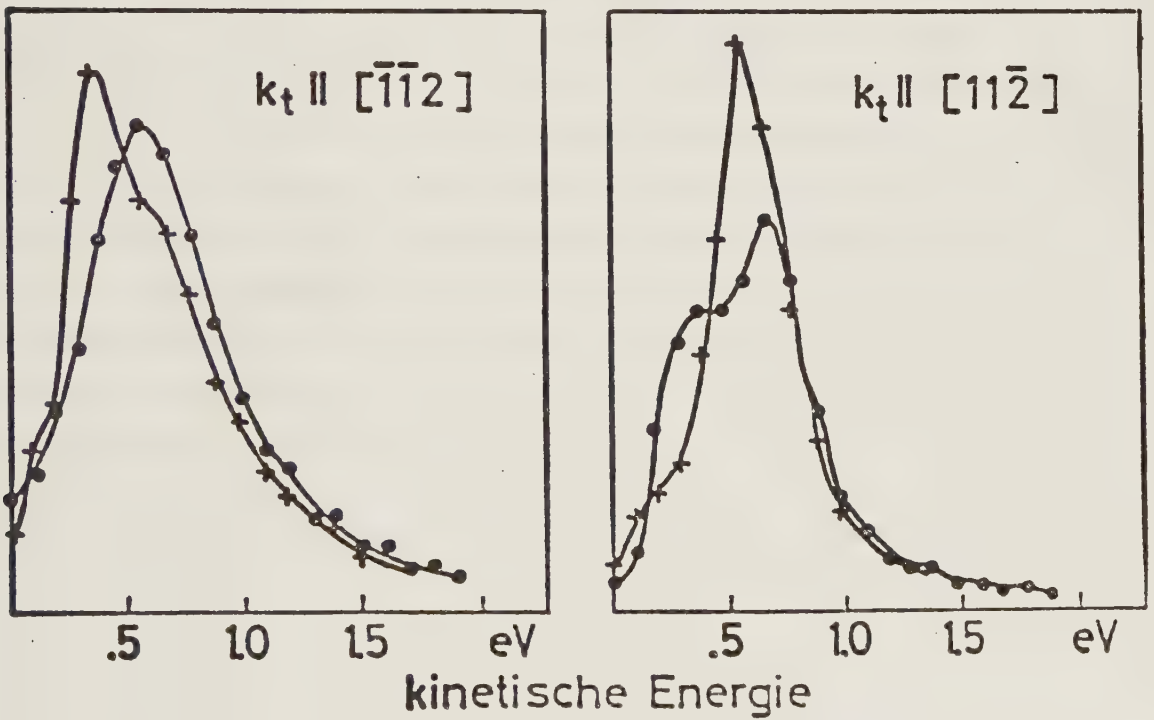
S : (111)

$\hbar\omega = 6.5 \text{ eV}$

$\bar{\vartheta} = 30^\circ$



$\bar{\vartheta} = 60^\circ$



**Fig. 6** Winkelaufgelöste Energieverteilungskurven  
ähnlich wie Fig. 5. Die Photonenenergie ist  
hier 6,5 eV.



Gründen ist jedoch auch hier die relative Höhe der Peaks recht unterschiedlich.

Die Fig. 5 und 6 zeigen winkelaufgelöste Energieverteilungskurven für  $\hbar\omega = 6,9$  eV bzw. 6,5 eV wobei die Ausfallsebene wieder die  $(1\bar{1}0)$ -Ebene ist.

Die  $(1\bar{1}0)$ -Ebene wird deshalb bevorzugt als Ausfallsebene gewählt, weil für sie gruppentheoretische Auswahlregeln angegeben werden können. Diese hängen von der Parität bezüglich der Spiegelung der beteiligten Anfangs- und Endzustände sowie von der Polarisationsrichtung des eingestrahltten Lichtes ab.

Die in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene gemessenen Spektren zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des anregenden Lichtes sowie von der Beobachtungsrichtung. So ist z.B. das Vorzeichen des Polarisationseffektes für  $\bar{\mathcal{J}} = 30^\circ$  und  $k_t \parallel [11\bar{2}]$  genau umgekehrt wie für das gegenüberliegende Fenster mit  $\bar{\mathcal{J}} = 30^\circ$  und  $k_t \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$ . Ähnliches gilt für die unter  $\bar{\mathcal{J}} = 60^\circ$  gemessenen Spektren. Die gemessenen Kurven hängen von der Qualität der Probenoberfläche ab. Bei dem hier erreichten Vakuum von  $10^{-10}$  Torr waren Messungen innerhalb von vier bis fünf Tagen reproduzierbar. Ältere Proben zeigen einen strukturlosen Verlauf. Sämtliche Peaks und Polarisationseffekte verschwinden. Zur Kontrolle werden ebenfalls Messungen mit einer Kupferaufdampfprobe vorgenommen. Die damit gewonnenen Spektren mit parallel und senkrecht zur Ausfallsebene polarisiertem Licht sind identisch.



#### 4. Diskussion der gewonnenen Resultate und Vergleich mit der Bandstruktur des Siliziums

Im Rahmen des Dreistufenmodells der Photoemission ist die Energie- und Winkelverteilung der Photoelektronen durch den Ausdruck

$$N(\hbar\omega, E, \vec{k}_t) = \frac{2}{(2\pi)^3} \cdot C \cdot \sum_{if} \int_{BZ} \delta(E_{fi}(\vec{k}) - \hbar\omega) \cdot \delta(E_f(\vec{k}) - E_F - \phi - E) \\ \cdot \delta(\vec{x} - \vec{k}_t) \cdot f(E_i(\vec{k})) \cdot (1 - f(E_f(\vec{k}))) \cdot P(E_f(\vec{k}), \vec{k}) \\ \cdot |\langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 d^3k$$

gegeben. Hierbei bedeutet P die Austrittswahrscheinlichkeit,  $\phi$  die Elektronenaffinität,  $\vec{x}$  die Tangentialkomponente des Elektronenimpulses im Vakuum und  $\vec{k}_t$  die Tangentialkomponente des Elektronenimpulses im Kristall.  $E_f$  bzw.  $E_i$  sind die Energien von End- bzw. Anfangszustand und  $E_{fi}(\vec{k}) = E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k})$ .  $E_F$  ist die Fermienergie und E die kinetische Energie des Elektrons im Vakuum.  $f(E)$  ist die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion. Der Faktor  $f(E_i) \cdot (1 - f(E_f))$  gewährleistet, daß nur Übergänge zwischen besetzten Valenzzuständen und freien Leitungszuständen berücksichtigt werden. Das Matrixelement  $\langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle$  gibt an, mit welchem Gewicht die einzelnen Zustände zum Gesamtsignal beitragen. Der obige Ausdruck unterscheidet sich von dem Ausdruck für die optische Absorption durch die zweite und dritte Deltafunktion sowie durch den Faktor  $P(E_f, \vec{k})$ . Der entsprechende Ausdruck für die winkelintegrierte Photoemission enthält nicht die dritte Deltafunktion. Der Ausdruck  $N(\hbar\omega, E, \vec{k}_t) \cdot \hbar d\omega \cdot dE \cdot dk_t$  gibt die Zahl der Zustände pro Volumen an, die bei gegebener Photonenenergie, kinetischer Energie und Emissionswinkel zum Signal beitragen.

In einer anderen Betrachtungsweise entspricht der Endzustand der Photoemission dem zeitinvertierten LEED-Zustand. Er besteht demnach aus einer im Kristall angeregten Blochwelle mit einem Nettostrom zur Oberfläche hin. Daran sind mit Hilfe der Stetigkeitsbedingung



für die Wellenfunktion und deren erste Ableitung ebene Wellen im Vakuum sowie quergedämpfte Wellen parallel zur Oberfläche angeschlossen. Es ist jedoch schwierig, auf diese Weise quantitative Aussagen über den Endzustand der Photoemission zu gewinnen. Deshalb nehmen wir versuchsweise den Endzustand als Volumenblochzustand an. Dieses Vorgehen scheint aus folgenden Gründen gerechtfertigt zu sein.

1. Die Wellenfunktion des Anfangszustandes kann im Vakuum nur einen exponentiell gedämpften Ausläufer haben. Daher liefert das Matrixelement  $\langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle$  nur im Kristallinneren einen wesentlich von Null verschiedenen Beitrag.

2. Die Eindringtiefe des Lichts ist groß gegenüber der freien Weglänge der Elektronen im Kristall. Die freie Weglänge der Elektronen ( $\sim 50 \text{ \AA}$ ) ist jedoch immer noch groß gegenüber dem Gitterabstand ( $a = 5,43 \text{ \AA}$ ). Die Existenz der Oberfläche sollte sich nur in deren unmittelbarer Nähe spürbar auf den Endzustand auswirken. Der Hauptbeitrag zu dem betrachteten Matrixelement sollte also aus Gebieten kommen, in denen die Annahme von Volumenblochzuständen hinreichend gut erfüllt ist.

Unter der Annahme, daß die Oberfläche als hinreichend ideal angenommen werden kann, bleibt die Tangentialkomponente des Wellenvektors beim Durchtritt des Elektrons durch die Oberfläche erhalten. Daraus und mit Hilfe des Energieerhaltungssatzes kann man die zum Experiment beitragenden Endzustände ermitteln. Wählt man als Ausfallsebene eine Spiegelebene des Kristalls, so kann man weitere Aussagen über den Endzustand machen.<sup>13</sup>

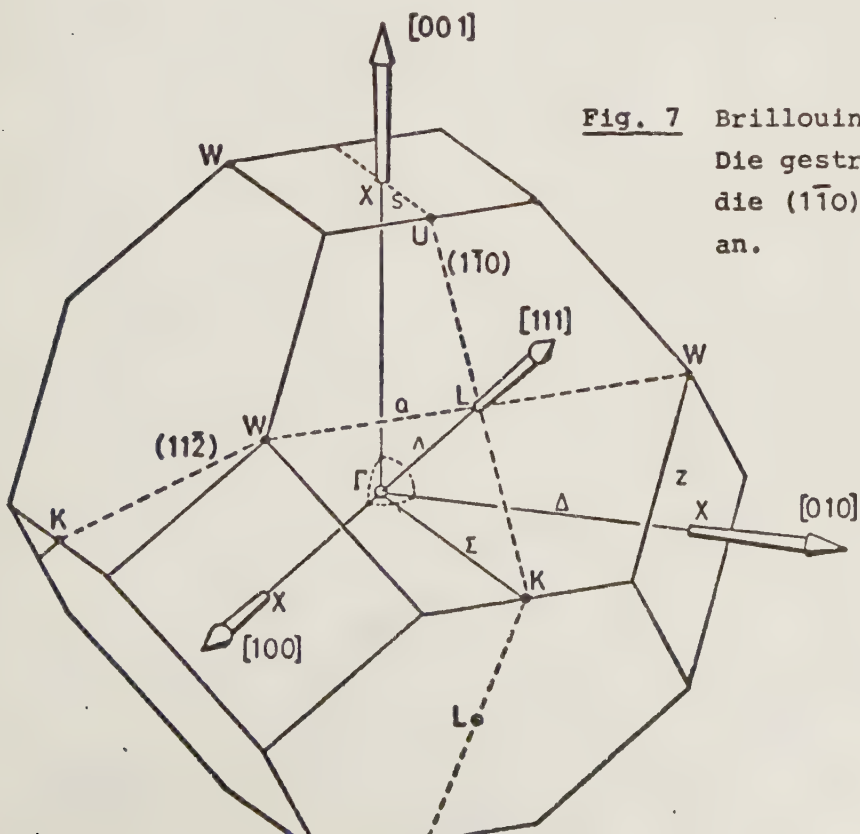
Die Tangentialkomponente des Wellenvektors ist eine gute Quantenzahl des Endzustandes. Alle Quantenzustände des Kristalls, die zum Endzustand gehören, haben die gleiche Tangentialkomponente. Das Potential des idealen Kristalls kann nicht Zustände, die zu



unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe von  $k_t$  gehören, miteinander mischen. Daraus folgt, daß die Wellenfunktion des Endzustandes die gleichen Symmetrieeigenschaften haben muß wie die am Detektor ankommende ebene Welle. Diese hat nun gerade Parität bezüglich der Spiegelung an der Ausfallsebene. Also muß auch die Wellenfunktion des Endzustandes bezüglich dieser Spiegelung gerade Parität haben. Daraus folgt, daß Endzustände mit ungerader Parität nicht zur Photoemission aus einem idealen Kristall beitragen können. Wie bei der Beschreibung der Meßkurven erwähnt, kann diese strikte Auswahlregel durch die  $2 \times 1$  Oberflächenrekonstruktion beim Silizium unter Umständen aufgeweicht werden.

#### 4.1 Bandstruktur von Silizium

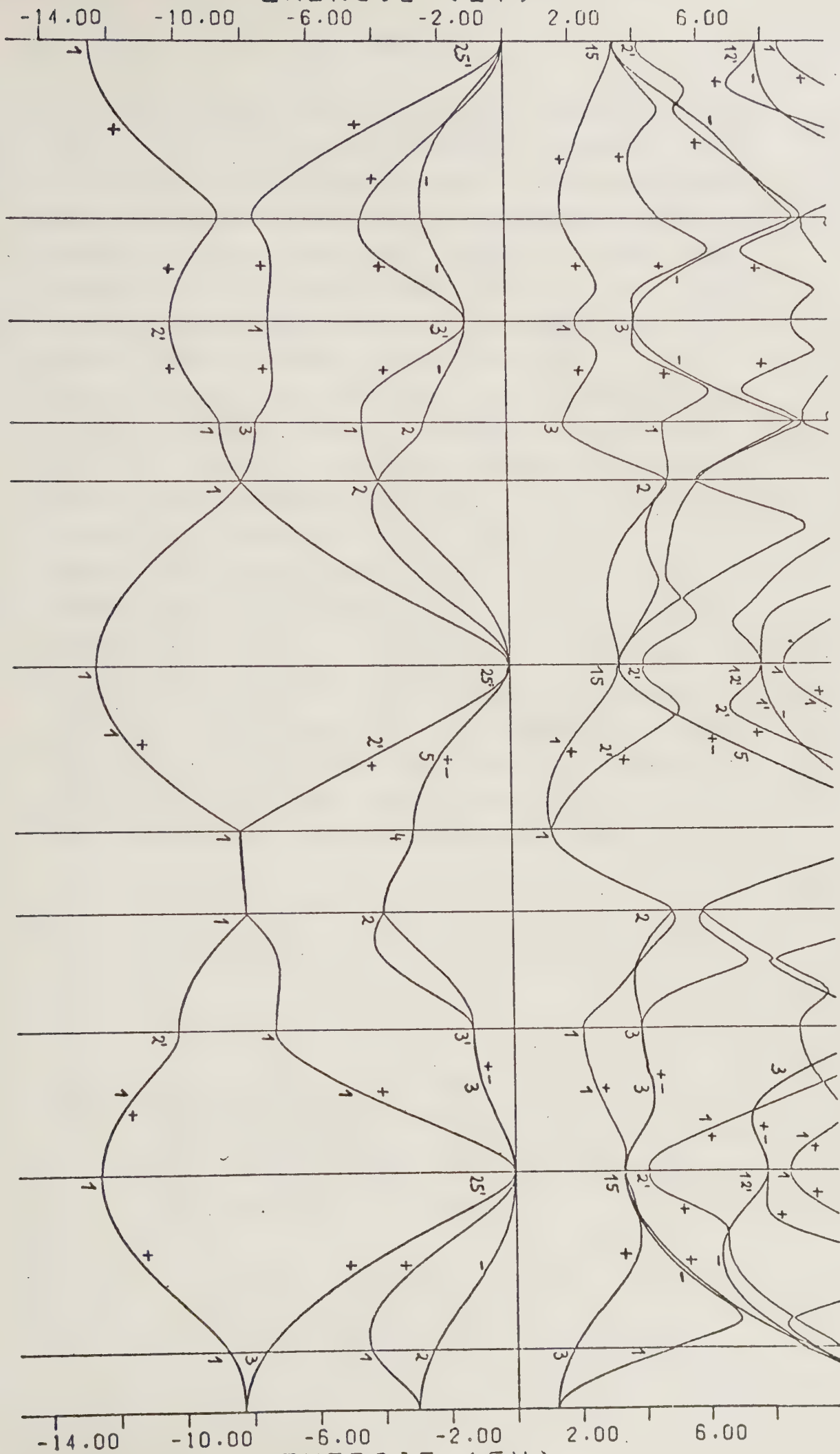
Um einen quantitativen Vergleich des Experimentes mit der Theorie durchführen zu können, benötigt man die Energieeigenwerte von Silizium nicht nur längs der Symmetrieachsen, sondern auch an allgemeineren Punkten der Brillouin-Zone. Fig. 7 zeigt die Brillouin-Zone für ein fcc-Gitter. Gestrichelt angedeutet sind die  $(1\bar{1}0)$ -Ebene und die  $(11\bar{2})$ -Ebene.



**Fig. 7** Brillouin-Zone des fcc-Gitters. Die gestrichelten Linien deuten die  $(1\bar{1}0)$ - und die  $(11\bar{2})$ -Ebene an.



ENERGIE (eV)



ENERGIE (eV)



Um die benötigten Energieeigenwerte zu erhalten, wurde eine lokale Pseudopotentialbandstrukturrechnung von Chelikowsky und Cohen reproduziert.<sup>14</sup> Die so erhaltene Bandstruktur ist in Fig. 8 in der üblichen Auftragung gezeigt. Wir benötigen, nach dem oben Gesagten, zur Interpretation der Experimente den  $E(k)$ -Verlauf in der ganzen Ausfallsebene (bei Vernachlässigung der endlichen Winkelauflösung des Experimentes).

Um das im folgenden für die Darstellung gewählte Verfahren zu verdeutlichen, betrachten wir zwei Bänder gesondert. In Fig. 9 sind diese beiden Bänder räumlich anschaulich dargestellt. Über der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene im  $k$ -Raum ist der  $E(k)$ -Verlauf eines Leitungs- und eines Valenzbandes aufgetragen. Man kann erkennen, längs welcher Linien optische Übergänge mit  $\hbar\omega = \text{konst.}$  zwischen diesen beiden Bandern möglich sind. Bei den folgenden Zeichnungen sind zur Interpretation der Meßkurven die Energiekonturen der in Frage kommenden Endbänder in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene dargestellt. Die Zeichnungen kommen zustande, indem man die Linien konstanter Energie der Endbänder auf die Ebene projiziert. In Fig. 10 ist das für das in Fig. 9 gezeigte Endband durchgeführt.

-----

**Fig. 8** (vorige Seite) Bandstruktur von Silizium nach Chelikowsky und Cohen. Bei den in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene liegenden Symmetrieachsen ist die Parität bezüglich der Spiegelung mit + (gerade Parität) und - (ungerade Parität) angegeben.



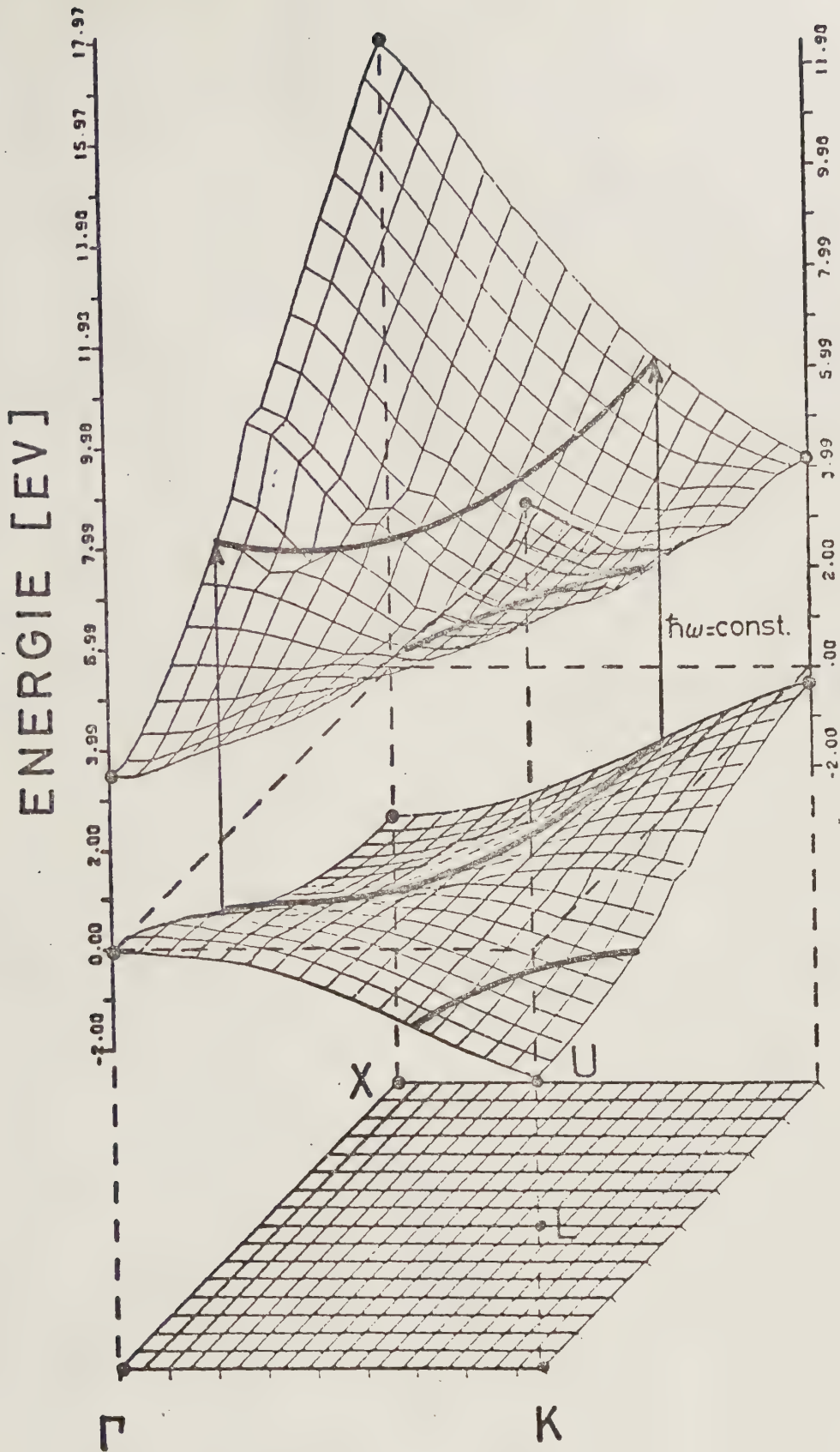


Fig. 9 Räumlich anschauliche Darstellung des  $E(k)$ -Verlaufes über der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene für ein Leitungs- und ein Valenzband. Außerdem sind die Linien, längs derer optische Übergänge mit  $\hbar\omega = \text{const.}$  möglich sind, hervorgehoben.



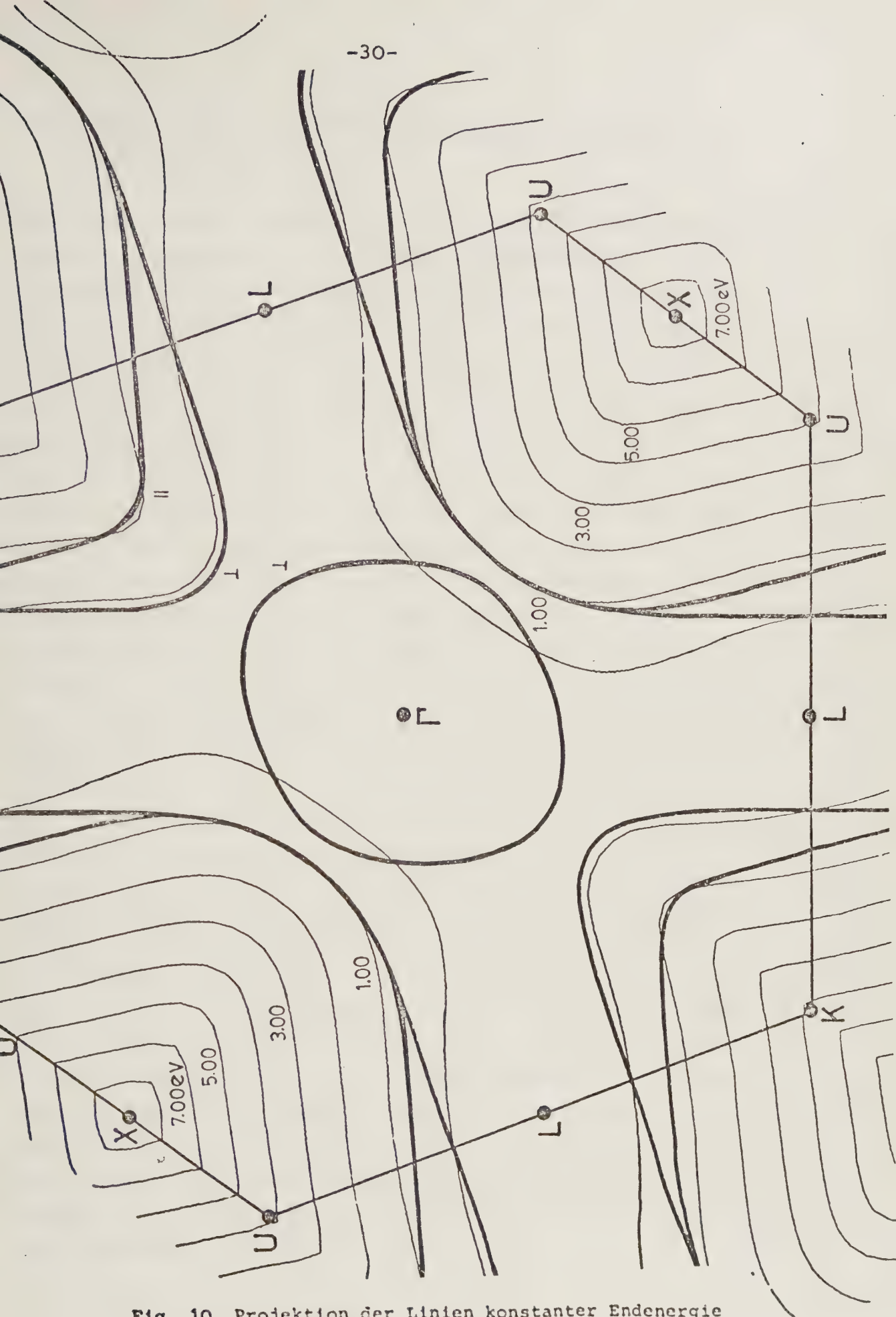


Fig. 10 Projektion der Linien konstanter Endenergie auf die  $(1\bar{1}0)$ -Ebene. Dick hervorgehoben sind die Linien der optischen Übergänge aus drei möglichen Anfangsbändern.



## 4.2 Interpretation der Meßergebnisse mit Hilfe der Energiekonturen

Wie zuvor erwähnt, können bei hinreichend idealer Oberfläche nur Endbänder mit gerader Parität bezüglich der Spiegelung an der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene zum in dieser Ebene gemessenen ungestreuten Photoelektronenspektrum beitragen. Deshalb wollen wir unser Hauptaugenmerk auf die beiden Endbänder mit gerader Parität richten, die bei unseren Experimenten energetisch erreichbar sind. Es sind das die beiden Bänder, die bei  $T_2$  bzw. bei  $T_{15}$  beginnen. ( $T_{15}$  ist dreifach entartet. Hier beginnt auch ein Endband mit negativer Parität und ein zweites mit positiver Parität, das jedoch immer unterhalb des Vakuumniveaus liegt.) Aus energetischen Gründen können Übergänge in diese Endbänder nur aus den drei oberen Valenzbändern heraus angeregt werden. Im folgenden werden die Anfangsbänder mit  $v_{2+}$ ,  $v_-$  und  $v_{3+}$ , die Endbänder mit  $c_{2+}$ ,  $c_-$  und  $c_{3+}$  bezeichnet. Bei allen folgenden Zeichnungen ist das Vakuumniveau mit 4,7 eV oberhalb des Valenzbandmaximums angenommen.

Fig. 11 zeigt die Linien konstanter Endenergie des energetisch niedrigeren der beiden Endbänder mit positiver Parität ( $c_{2+}$ ) in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene. An den Energiekonturen ist die Energie des Endzustandes oberhalb des Vakuumniveaus notiert. Die dick hervorgehobenen Linien geben an, wo Übergänge mit  $\hbar\omega = 7,1$  eV Photonenenergie möglich sind. Die Symbole  $\parallel$  und  $\perp$  bedeuten, daß der betreffende Übergang für parallel bzw. senkrecht zur Ausfallsebene polarisiertes Licht erlaubt ist. Für das höherenergetische Endband ( $c_{3+}$ ) sind die Verhältnisse in Fig. 12 gezeigt. (Fig. 10 gibt die Verhältnisse für das Endband mit ungerader Parität ( $c_-$ ). Es wurde zur Verdeutlichung des Darstellungsverfahrens herangezogen, da es topologisch einfacher ist als die beiden anderen.)



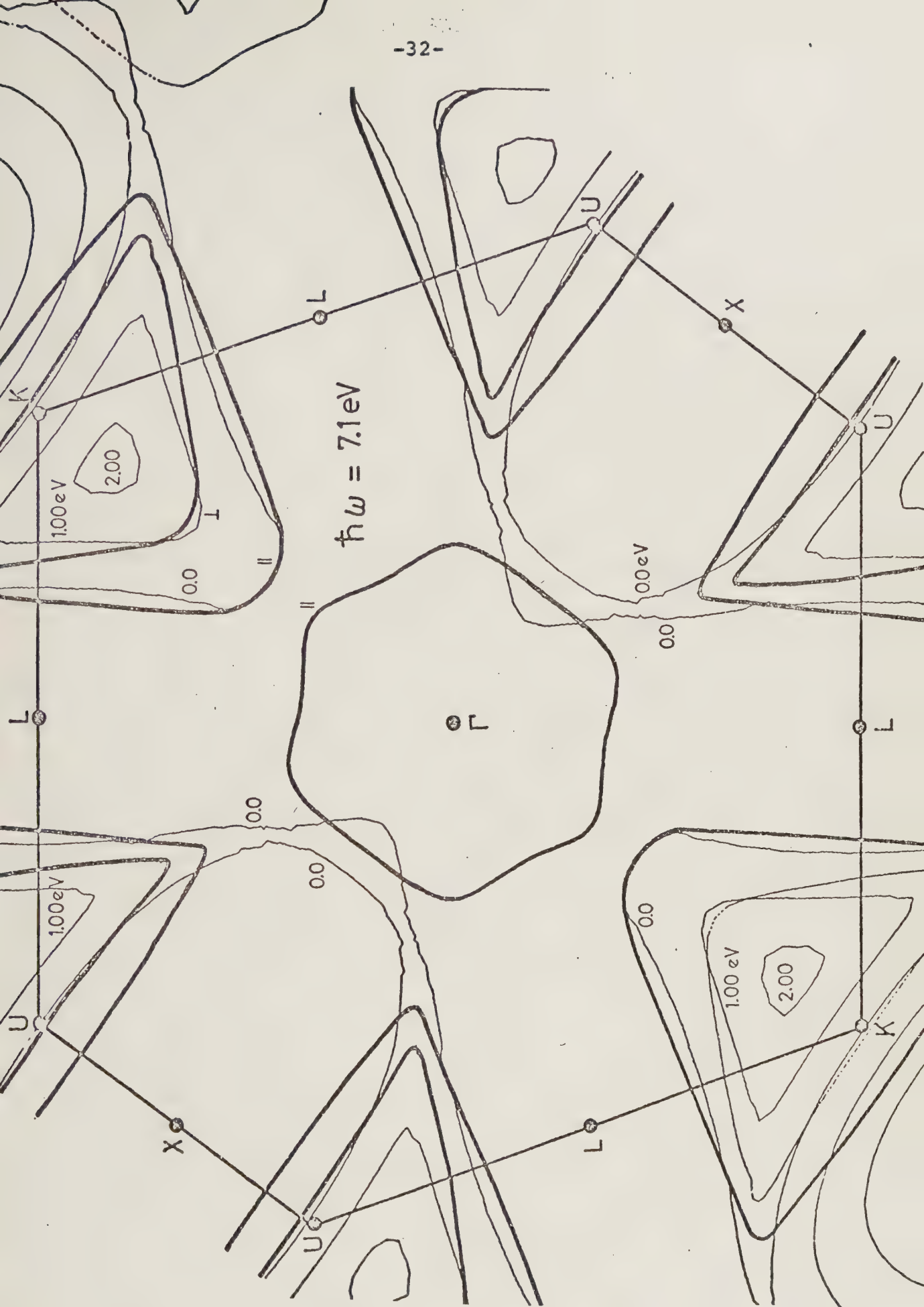


Fig. 11 Energiekonturen sowie optische Übergänge für das Band  $c_{2+}$ . Die Linien der optischen Übergänge sind hervorgehoben. Die angegebenen Energien der Endzustände sind auf das Vakuumniveau bezogen.



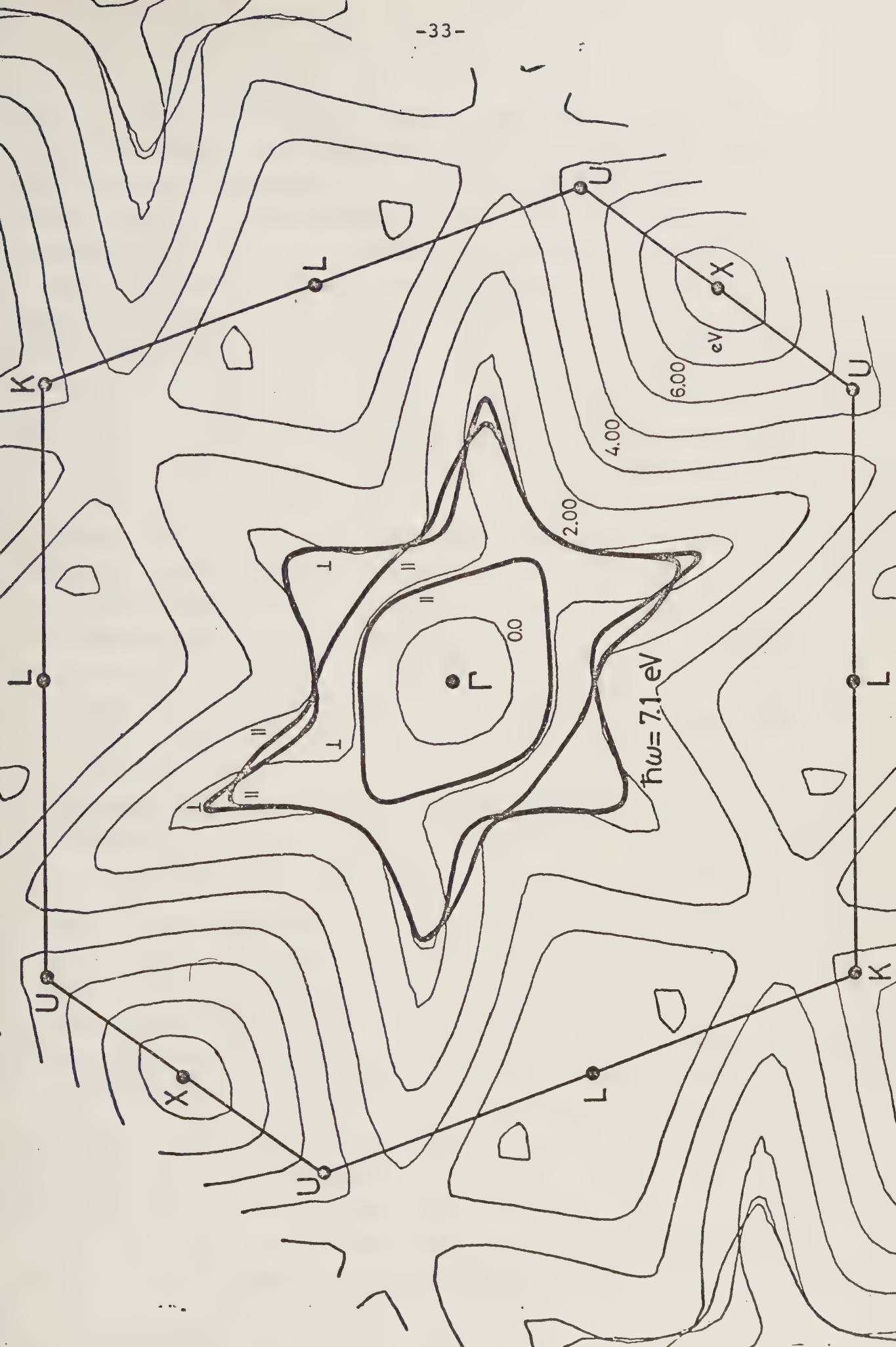


Fig. 12 Ähnlich wie Fig. 11, jedoch für das Endband  $c_{3+}$ .



In den Figuren 13, 14 und 17 bis 20 sind die zur Interpretation der Meßkurven wichtigen Ausschnitte der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene für die beiden Endbänder mit gerader Parität gezeigt. Wieder sind die durchgezogenen Kurven Linien gleicher Endenergie. Die Energie des Endzustandes bezogen auf das Vakuumniveau ist angegeben. Der energetische Abstand zweier aufeinander folgender Energiekonturen beträgt 0,5 eV. Linien längs derer optische Übergänge mit der angegebenen Photonenenergie möglich sind, sind durch eine Folge von Punkten markiert. Bei allen unseren hier vorgestellten Experimenten war die Oberfläche eine Si-(111)-Spaltfläche. Die Oberflächennormale ist also immer parallel zur  $\Delta$ -Achse ( $T-L$ ). Zusätzlich zu den vorigen Zeichnungen sind hier noch diejenigen Gebiete gekennzeichnet, aus denen Elektronen unter Erhaltung der Tangentialkomponente ihres Impulses in den angegebenen Detektor gelangen können. Die Gebiete, deren Beiträge im  $30^\circ$ -Fenster nachgewiesen werden, sind durch Schlangenlinien eingegrenzt. Die unter  $60^\circ$  beitragenden Bereiche sind durch Zickzacklinien markiert. Diese Gebiete sind für  $\bar{\theta} \pm 10^\circ$  gezeichnet, obwohl die experimentelle Winkelauflösung nur etwa  $\pm 7^\circ$  beträgt.

Als erstes läßt sich erkennen, daß zum  $30^\circ$  Signal nur Endzustände aus dem Band  $c_{3+}$  beitragen können.

Wir diskutieren zuerst die Ergebnisse für  $\hbar\omega = 7,1$  eV.

Die Energiekonturen der Fig. 13 zeigen, daß für  $\bar{\theta} = 30^\circ$  und  $k_t \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$  (d.h. das obere  $30^\circ$  Gebiet) die im folgenden diskutierten Übergänge gruppentheoretisch erlaubt sind. Bei Energien etwas oberhalb 0,5 eV können Elektronen aus Band  $v_{2+}$  mit parallel polarisiertem Licht angeregt werden. Außerdem können bei Energien um 1 eV Elektronen sowohl aus Band  $v_-$  als auch aus Band  $v_{3+}$  mit senkrecht bzw. parallel polarisiertem Licht angeregt werden. Für  $\bar{\theta} = 60^\circ$  und  $k_t \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$  ergibt sich folgendes Bild:

Übergänge aus Band  $v_{2+}$  sind nicht möglich.

Bei etwa 1 eV sind Übergänge aus  $v_-$  und  $v_{3+}$  erlaubt (links der  $\Delta$ -Achse). Rechts der  $\Delta$ -Achse gibt es ebenfalls ein

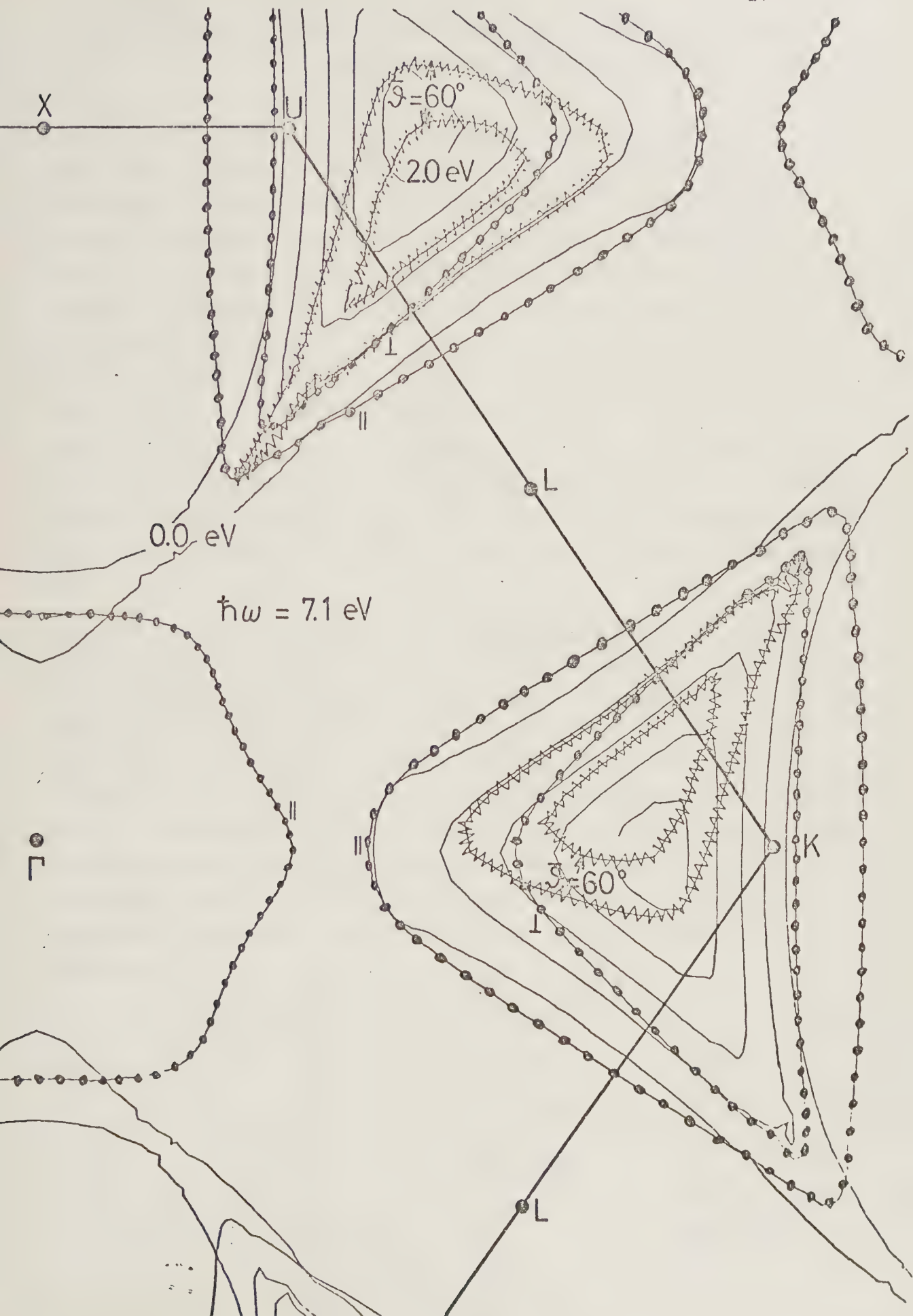




Fig. 13 Ausschnitt aus der  $(110)$ -Ebene mit den Energiekonturen für das Band  $c_{3+}$ . Durch Punkte markiert sind die Linien der optischen Übergänge für  $\hbar\omega = 7,1$  eV. Schlangenlinien begrenzen die Gebiete, die zum  $30^\circ$  Signal beitragen. Die Gebiete, die zum  $60^\circ$  Signal beitragen, sind durch Zickzacklinien umrandet.



Fig. 14 Ähnlich wie Fig.13, jedoch für das Endband  $c_{2+}$ .





kleines Gebiet, aus dem Elektronen mit kinetischen Energien zwischen 0,5 und 1 eV aus  $v_-$  und  $v_{3+}$  heraus angeregt werden können.

Für  $\bar{\theta} = 30^\circ$  und  $k_t \parallel [11\bar{2}]$  liegen die Verhältnisse anders. Hier sind Übergänge mit etwa 0,8 eV aus  $v_{2+}$  für parallele Polarisation zugelassen. Außerdem gibt es, ebenfalls für parallele Polarisation, aus  $v_{3+}$  Übergänge mit Elektronenenergien zwischen 1,5 und 2 eV. Im gleichen Energiebereich können auch Übergänge mit senkrecht polarisiertem Licht aus  $v_-$  angeregt werden.

Für  $\bar{\theta} = 60^\circ$  und  $k_t \parallel [11\bar{2}]$  sind Übergänge zwischen 1 und 1,5 eV aus  $v_-$  und  $v_{3+}$  in zwei Bereichen möglich.

Andere Gebiete der Ebene, in denen die Elektronen ebenfalls die zur Emission notwendige Tangentialkomponente des Impulses hätten, können nicht beitragen, da hier die Gruppengeschwindigkeit der Elektronen ( $\sim \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$ ) von der Oberfläche weggerichtet ist.

Die zur Fig. 13 gehörigen Experimente sind in Fig. 2 und Fig. 3 gezeigt. Für  $\bar{\theta} = 30^\circ$  und  $k_t \parallel [11\bar{2}]$  zeigt das Spektrum für senkrecht polarisiertes Licht einen ausgeprägten Peak zwischen 0,5 und 1 eV. Offensichtlich trägt also der Übergang  $v_- - c_{3+}$  erheblich stärker bei als die beiden anderen. Um das zu überprüfen, haben wir die Matrixelemente  $|\langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2$ , die die einzelnen Übergänge wichten, in Dipolnäherung mit den Eigenfunktionen der zuvor erwähnten Bandstrukturkalkulation berechnet. In Fig. 16 sind die Matrixelemente für die beitragenden Übergänge gemäß Fig. 15 von A über B nach C aufgetragen.

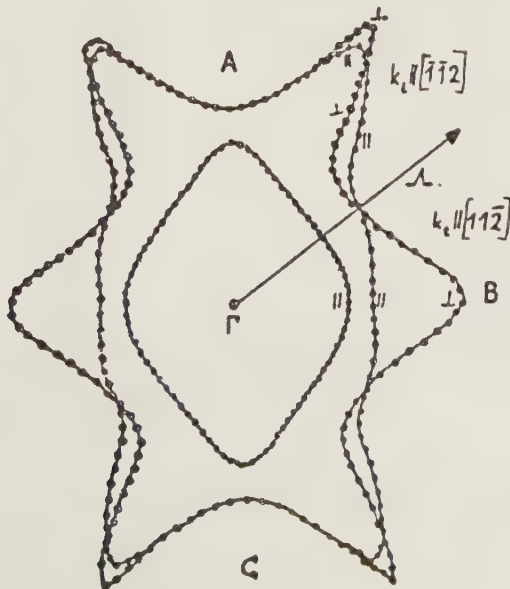


Fig. 15 Die Linien, längs derer optische Übergänge mit  $\hbar\omega = 7,1$  eV stattfinden können. Die Übergangsmatrixelemente werden längs dieser Linien von A über B nach C berechnet und in Fig. 16 gezeigt.



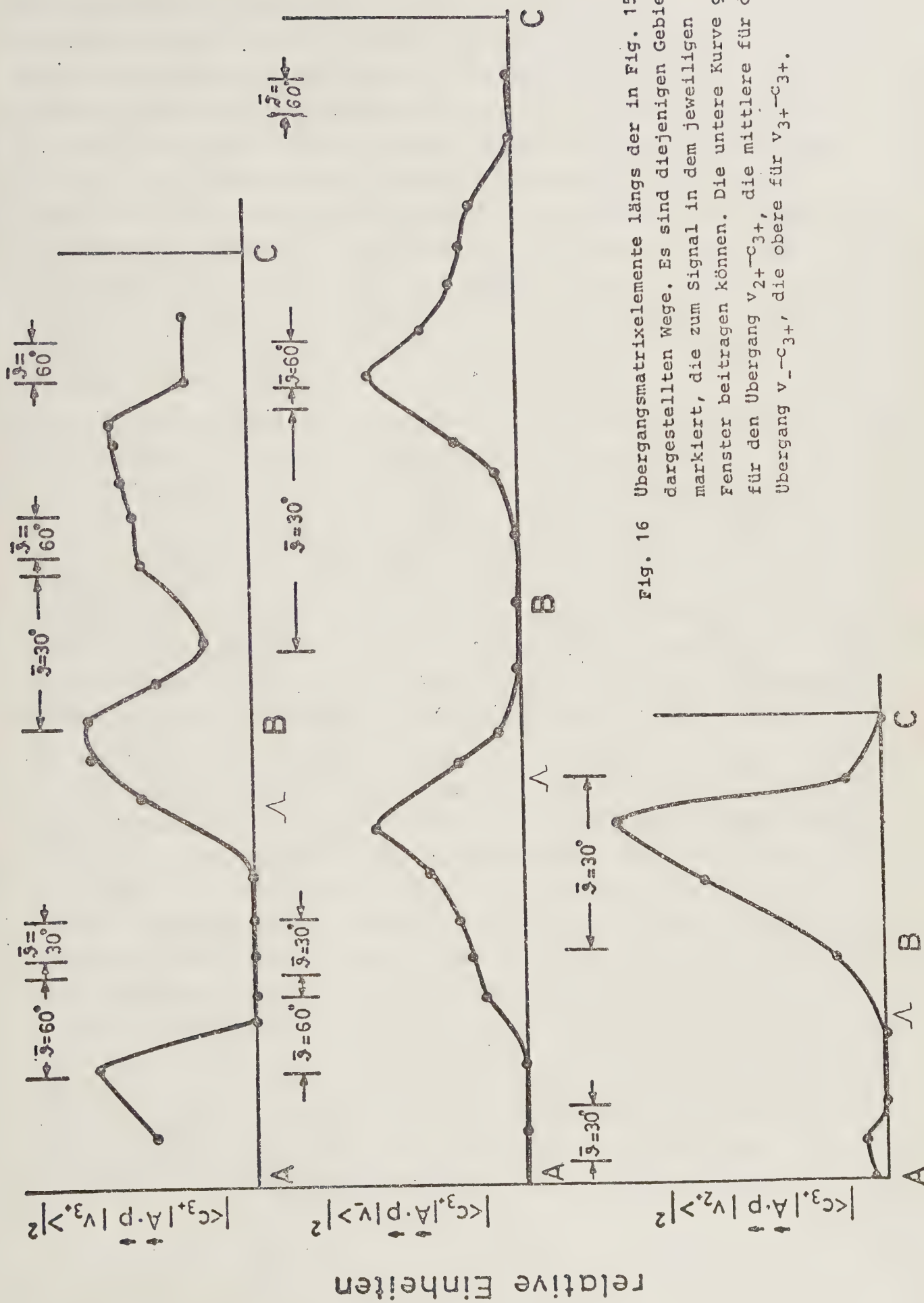


Fig. 16 Übergangsmatrixelemente längs der in Fig. 15 dargestellten Wege. Es sind diejenigen Gebiete markiert, die zum Signal in dem jeweiligen Fenster beitragen können. Die untere Kurve gilt für den Übergang  $v_2 \rightarrow c_3$ , die mittlere für den Übergang  $v_1 \rightarrow c_3$ , die obere für  $v_3 \rightarrow c_3$ .



Da bezüglich  $\Gamma$  Inversionssymmetrie vorliegt, kann man daraus auch die Matrixelemente für die auf der anderen Seite gelegenen Übergänge ermitteln. Der untere Teil der Fig. 16 zeigt in relativen Einheiten die Matrixelemente für den Übergang  $v_{2+} - c_{3+}$  für parallel zur  $(1\bar{1}0)$ -Ebene polarisiertes Licht. Im mittleren Teil sind die Verhältnisse für den Übergang  $v_- - c_{3+}$  für senkrechte Polarisation aufgetragen. Man erkennt, daß die Matrixelemente in diesem Fall symmetrisch zur  $\Sigma$ -Achse sind. Der obere Teil der Fig. 16 gehört zum Übergang  $v_{3+} - c_{3+}$  für parallel polarisiertes Licht. Für die jeweils andere Polarisationsrichtung verschwindet das betrachtete Matrixelement aus Symmetriegründen.

Der Fig. 16 entnimmt man, daß für  $\mathcal{J} = 30^\circ$  und  $k_t \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$  das Matrixelement nur für den Übergang  $v_- - c_{3+}$  wesentlich von null verschieden ist. Diesem Übergang kann daher der ausgeprägte Peak im Experiment zugeordnet werden. Der experimentell gefundene schwache Peak für parallele Polarisation zwischen 1 und 1,5 eV kann möglicherweise durch die endliche Winkelauflösung senkrecht zur  $(1\bar{1}0)$ -Ebene erklärt werden. Dafür spricht, daß dieser Peak in Fig. 4 sehr prominent auftritt. Die Emissionsebene der Fig. 4 (die  $(11\bar{2})$ -Ebene) bildet mit der  $(110)$ -Ebene einen Winkel von nur  $30^\circ$ .

Wie man der Fig. 2 weiter entnimmt, hat das Spektrum für  $\mathcal{J} = 30^\circ$  und  $k_t \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$  bei paralleler Polarisation einen prominenten Peak zwischen 0,5 und 1 eV sowie einen schwächeren bei etwa 1,5 eV. Gemäß seiner energetischen Lage sollte der prominente Peak zum Übergang  $v_{2+} - c_{3+}$  gehören. Ein Blick auf das zugehörige Matrixelement zeigt, daß es gerade im interessierenden Bereich sehr groß ist. Das zum energetisch höherliegenden Übergang  $v_{3+} - c_{3+}$  gehörige Matrixelement ist im betrachteten Bereich ebenfalls groß. Nach der Energiekontur sollten die von diesem Übergang stammenden Elektronen jedoch bei etwas höheren kinetischen Energien auftreten. Die höherenergetischen Elektronen dieses Bereichs haben jedoch eine Gruppengeschwindigkeit die nahezu parallel zur Oberfläche gerichtet ist, so daß sie nur mit geringerer Wahr-



scheinlichkeit emittiert werden können. Auch der schwache Peak im Spektrum für senkrecht polarisiertes Licht kann mit Fig. 16 erklärt werden. Das Matrixelement für den Übergang  $v_- - c_{3+}$  wächst im unteren Teil des Emissionsgebietes an. Nach der Bandstrukturberechnung liegen die betreffenden Übergänge energetisch niedriger als die benachbarten Übergänge  $v_{3+} - c_{3+}$ . Das spiegelt sich auch im Experiment wider. Zu den  $60^\circ$  Spektren kann nun auch das Endband  $c_{2+}$  beitragen (Fig. 14). Allerdings haben nur die bei senkrechter Polarisation möglichen Übergänge Tangentialkomponenten des Impulses, die den Austritt ins Vakuum erlauben. Darüberhinaus sind die Gruppengeschwindigkeiten der meisten in Frage kommenden Elektronen nahezu parallel zu Oberfläche, so daß sie vermutlich eine geringe Emissionswahrscheinlichkeit haben. Die Matrixelemente der betreffenden Übergänge sind nur im Gebiet mit  $E_{\text{kin}} < 0,5$  eV wesentlich von null verschieden. Die wesentlichen Beiträge zu den  $60^\circ$  Spektren werden also ebenfalls aus Band  $c_{3+}$  kommen.

Betrachten wir jetzt den Fall  $\tilde{\theta} = 60^\circ$  und  $k_t \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$ . Aus den Energiekonturen entnehmen wir, daß Übergänge aus Gebieten links und rechts der  $\Delta$ -Achse möglich sind. Nach Fig. 16 sollten links der  $\Delta$ -Achse nur die Übergänge  $v_{3+} - c_{3+}$  bei paralleler Polarisierung beitragen. Sie liegen energetisch bei 1 eV. Rechts der  $\Delta$ -Achse sind die Matrixelemente zumindest für einen Teil des beitragenden Gebietes sowohl für den Übergang  $v_- - c_{3+}$  als auch für den Übergang  $v_{3+} - c_{3+}$  von null verschieden. Diese Übergänge liegen energetisch in der Gegend von 0,5 eV. Das Experiment zeigt zusätzlich zu den obengenannten Übergängen noch einen Peak bei 1 eV für senkrecht polarisiertes Licht. Er ist vermutlich ebenfalls auf die endliche Winkelauflösung zurückzuführen. Es erscheint jedoch auch möglich, daß hier Übergänge in das Endband mit ungerader Parität in Erscheinung treten. Diese könnten durch Streuung am Potential der rekonstruierten Oberfläche ins Vakuum emittiert werden.

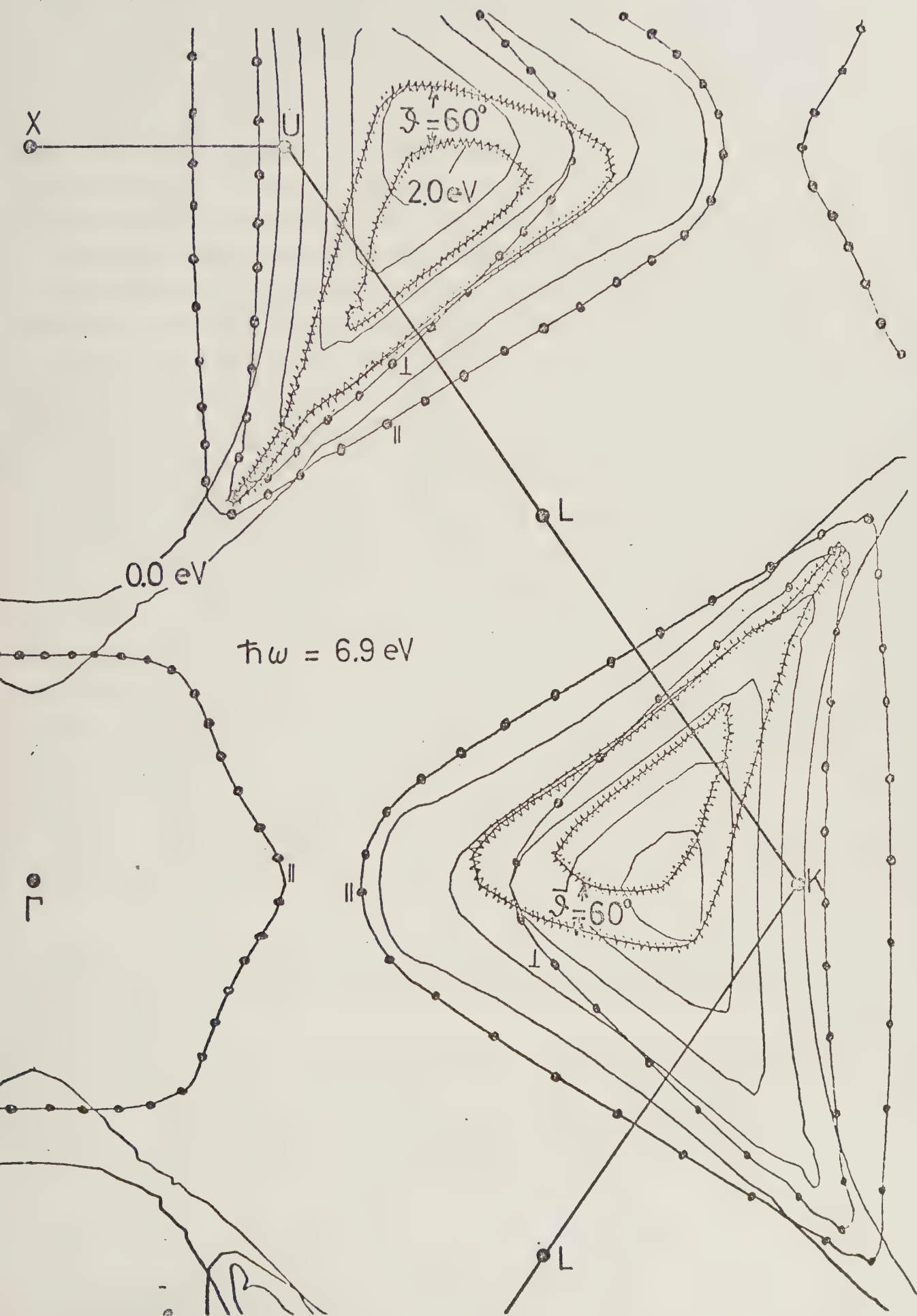




Fig. 17 Ähnlich wie Fig. 13 für das Band  $c_{3+}$ , jedoch für  $\hbar\omega = 6,9 \text{ eV}$ .



Fig. 18 Ähnlich wie Fig. 14. Endband  $c_{2+}$ ,  $\hbar\omega = 6,9$  eV.





Für  $\bar{\theta} = 60^\circ$  und  $k_t \parallel [11\bar{2}]$  zeigt das experimentelle Spektrum bei paralleler Polarisation zwei Peaks. Einer liegt unter 0,5 eV, der andere bei 1 eV. Bei senkrechter Polarisation ist ein Peak zwischen 0,5 und 1 eV sowie eine Schulter oberhalb von 1 eV zu erkennen. Nach den Energiekonturen sind in dieses Fenster Übergänge sowohl für parallele als auch für senkrechte Polarisation möglich. Auch die betreffenden Matrixelemente sind von gleicher Größenordnung. Die beiden prominenten höherenergetischen Peaks können somit zugeordnet werden. Allerdings sollten die betreffenden Elektronen nach den Energiekonturen bei etwas höheren Energien auftreten als im Experiment beobachtet. Erklärt werden müssen noch der niederenergetische Peak bei paralleler Polarisation und die höherenergetische Schulter für senkrechte Polarisation. Hierbei kann die Schulter von Übergängen ins niedrigere Endband  $v_- - c_{2+}$  herrühren. Diese Übergänge haben die richtige energetische Lage und Gruppengeschwindigkeit, jedoch relativ kleine Matrixelemente. Der parallele Peak bei 0,5 eV stammt unserer Meinung nach von Übergängen  $v_{2+} - c_{3+}$ . Diese Übergänge sollten zwar gemäß der Energiekonturen nicht unter Erhaltung der Tangentialkomponente im  $60^\circ$  Fenster nachgewiesen werden können. Allerdings grenzen sie unmittelbar an den erlaubten Bereich an, so daß sie bei geringer Fehljustage oder bei geringfügig geänderten Energiekonturen leicht beitragen könnten. Für eine Abhängigkeit von der Justage spricht, daß der betreffende Peak relativ schlecht reproduzierbar ist und bei verschiedenen Messungen erheblich in seiner Intensität schwankt.

Die Fig. 17 und 18 bzw. 19 und 20 zeigen die zu den experimentellen Kurven Fig. 5 bzw. Fig. 6 gehörigen Energiekonturen.

Die Messungen bei 6,9 eV Photonenenergie zeigen im wesentlichen die gleichen auffälligen Strukturen wie die bei 7,1 eV. Die Interpretation der Messungen gelingt analog. Die Strukturen für  $\bar{\theta} = 60^\circ$  und  $k_t \parallel [11\bar{2}]$ , die zuvor nicht



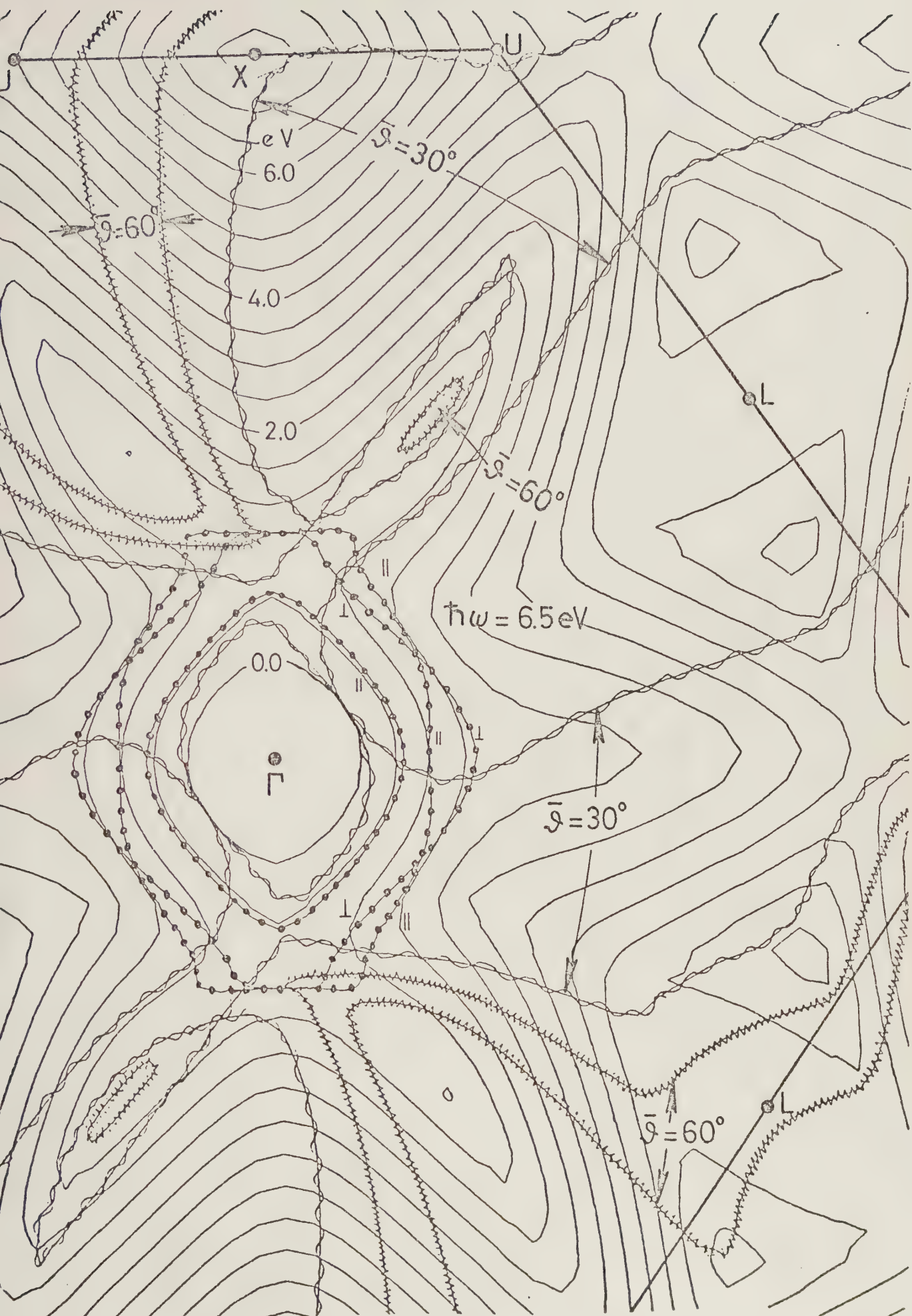
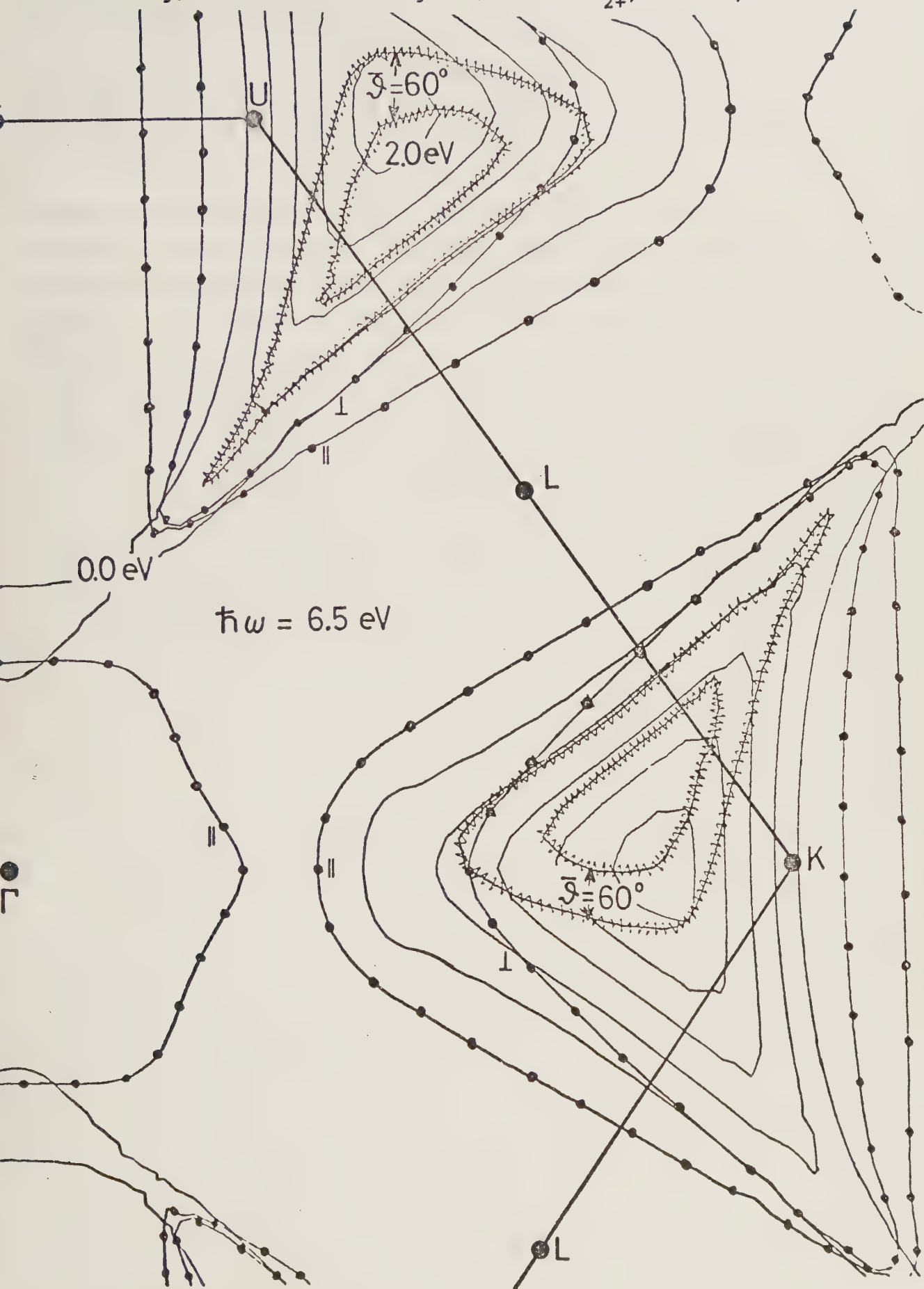


Fig. 19 Ähnlich wie Fig. 13. Endband  $c_{3+}$ ,  $\hbar\omega = 6,5 \text{ eV}$ .



Fig. 20 Ähnlich wie Fig. 14. Endband  $c_{2+}$ ,  $\hbar\omega = 6,5$  eV





eindeutig zugeordnet werden konnten, ( der niederenergetische Peak bei paralleler Polarisierung und die hochenergetische Schulter bei senkrechter Polarisierung) sind im Experiment entweder ganz verschwunden oder erheblich schwächer ausgeprägt. Das wäre, wenn die oben erfolgte Zuordnung richtig ist, auch zu erwarten.

Obwohl die Messungen bei 6,5 eV energetisch relativ weit von den vorigen Messungen entfernt sind, gelingt auch hier eine analoge Interpretation. Das rührt daher, daß der Charakter der beteiligten Endzustände in allen drei Fällen ähnlich ist,

Für  $\vartheta = 30^\circ$  und  $k_t \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$  ist das Verhältnis der beteiligten Matrixelemente  $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$  in der Größenordnung von 10, ähnlich wie für 7,1 eV. Auch für die anderen Fenster sind die Verhältnisse ähnlich wie im oben ausführlich behandelten Fall.

Insgesamt konnten somit fast alle auffälligen Strukturen der experimentellen Spektren mit Hilfe der Energiekonturen und der Matrixelemente im Rahmen der Meß- und Rechengenauigkeit zufriedenstellend erklärt werden.



## 5. Schlußfolgerungen

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, winkelaufgelöste Photoelektronenspektren an Si-(111)-Spaltflächen mit polarisiertem Licht unter senkrechter Inzidenz zu messen und die Ergebnisse mit Hilfe des Dreistufenmodells der Photoemission zu interpretieren. Die aufgetretenen Abweichungen zwischen Experiment und Theorie sind dergestalt, daß sie leicht durch experimentelle Unsicherheiten oder durch Ungenauigkeiten der Bandstrukturechnung erklärt werden können. Die Experimente können ohne besondere Annahmen über den Einfluß der Oberfläche allein durch Volumenbandstrukturechnungen gedeutet werden. Im Gegensatz zur früher allgemein geübten Praxis zeigt es sich allerdings, daß die Annahme, die beteiligten Matrixelemente seien nicht von  $k$  abhängig, aufgegeben werden muß. Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment kann nur erreicht werden, wenn die betreffenden Matrixelemente berechnet und mit zur Interpretation herangezogen werden.

Unsere Messungen sind im Grundsatz mit den früher veröffentlichten von Gobeli, Allen und Kane<sup>7</sup> vereinbar. Ein detaillierter Vergleich ist nicht möglich, da in der damaligen Arbeit nur Meßkurven für Germanium veröffentlicht sind. Außerdem sind die Proben von Gobeli, Allen und Kane nach dem Spalten ausgeheizt worden. Das führt bekanntlich zu einer Änderung der Oberflächenstruktur, die von der  $2 \times 1$  Struktur in eine  $7 \times 7$  Struktur übergeht.<sup>12</sup>

Wie von Gobeli und Allen<sup>15</sup> gezeigt, wird durch das Ausheizen die Austrittsarbeit der Probe erheblich erniedrigt. Damit kann erklärt werden, daß wir bei ähnlich niedrigen Photonenenergien wie Gobeli, Allen und Kane keinen Polarisations-effekt mehr finden konnten.

Ähnliche Messungen wie die hier vorgelegten, an Proben mit verschiedener Oberflächenpräparation könnten erheblich zur Aufklärung der Oberflächeneigenschaften beitragen. Man könnte die Messungen zu höheren Photonenenergien aus-



dehnen. Da die Austrittstiefe der Elektronen damit kleiner würde, wären solche Messungen für die Untersuchung von Oberflächeneffekten wesentlich empfindlicher. Außerdem hätten kleine Streufelder dann wesentlich geringere Auswirkungen. Bei höheren Elektronenenergien haben auch alle Detektoren nahezu gleiche Quantenausbeute. Somit kann man im Prinzip die beteiligten Matrixelemente direkt ausmessen. Sofern genügend Anregungsintensität zur Verfügung steht, ist es möglich, die Winkelauflösung zu verbessern und so noch gezielter Spektroskopie im  $k$ -Raum zu betreiben.



## 6. Danksagung

Die Arbeit wurde unter Anleitung und nach Anregung von Professor Dr. U. Gerhardt am Physikalischen Institut der Universität Frankfurt durchgeführt. Sie wurde im Rahmen des Teilprojekts B2 "Impulsverteilung photoemittierter Elektronen: Spektroskopie im k-Raum" des Sonderforschungsbereichs 65 gefördert.

Die notwendigen Berechnungen wurden mit Hilfe der Univac 1108 des Hochschulrechenzentrums der Universität Frankfurt durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich vor allem Herrn Prof. Dr. U. Gerhardt für seine vielfältigen Hilfestellungen meinen Dank aussprechen. Er hat, neben der Bereitstellung des Energieanalysators und der Kanalelektronenvervielfacher, in allen praktischen wie theoretischen Fragen erheblich zum Fortschritt der Arbeit beigetragen.

Darüberhinaus möchte ich allen, die in der Arbeitsgruppe Photoemission mitgearbeitet haben, herzlich danken. Sie haben immer für auftretende Probleme und Schwierigkeiten ein offenes Ohr gehabt und tatkräftig zu deren Überwindung beigetragen. Besonders danken möchte ich Herrn Dr. E. Dietz, von dem ich darüberhinaus wesentliche Teile der benutzten Plotprogramme übernommen habe.

Die stets geduldige, sorgfältige und allen Sonderwünschen aufgeschlossene Mitarbeit der Feinmechanischen Werkstatt des Physikalischen Instituts will ich hier besonders hervorheben und dafür meinen Dank ausdrücken. Ebenso gilt mein Dank Frau J. Kurkova für die sorgfältige und saubere Ausführung der Zeichnungen. Nicht zuletzt möchte ich allen Mitgliedern des Physikalischen Institutes danken. Sie alle haben dazu beigetragen, ein Klima zu schaffen, in dem man sich wohlfühlen konnte und gerne arbeitete.



## 7. Literaturverzeichnis

- 1 Einen Überblick über das Gebiet der Photoelektronen-spektroskopie gibt z.B. U.Gerhardt, Festkörperprobleme X, herausgegeben von O.Madelung, Braunschweig 1970 p.175
- 2 H.Y.Fan, Phys.Rev. 68, 43 (1945)
- 3 U.Gerhardt and E.Dietz, Phys.Rev.Lett. 26, 1477 (1971)
- 4 H.Becker, E.Dietz, U.Gerhardt and H.Angermüller Phys.Rev. B 12, 2084 (1975)
- 5 E.Dietz, H.Becker and U.Gerhardt Phys.Rev.Lett. 36, 1397 (1976)
- 6 P.J.Feibelman and D.E.Eastman Phys.Rev. B 10, 4932 (1974)
- 7 G.W.Gobeli, F.G.Allen and E.O.Kane Phys.Rev.Lett. 12, 94 (1964)
- 8 Der Energieanalysator wurde von U.Gerhardt angefertigt. Er wurde für dieses Experiment gegenüber Ref.4 leicht modifiziert.
- 9 Die eingesetzten Kanalelektronenvervielfacher wurden von U.Gerhardt angefertigt.
- 10 H.Becker, E.Dietz, and U.Gerhardt, Rev.Sci.Instrum. 43, 1587 (1972); U.Gerhardt, Rev.Sci.Instrum. 44, 657 (1973)
- 11 In der Grundversion wurde das Interface im Zusammenhang mit den Messungen von Ref.4 gebaut. Es wurde so modifiziert, daß es das simultane Messen auf allen sechs Eingangskanälen erlaubt.
- 12 J.J.Lander, G.W.Gobeli, and J.Morrison, J.Appl.Phys. 34, 2298 (1963)
- 13 J.Hermanson, Sol.Stat.Comm. 22, 9 (1977)
- 14 J.R.Chelikowsky and M.L.Cohen, Phys.Rev. B 10, 5095 (1974)
- 15 F.G.Allen and G.W.Gobeli, J.Appl.Phys. 15, 597 (1964)
- 16 A.F.Bogenschütz, Ätzpraxis für Halbleiter, Carl Hanser Verlag München 1967



## Lebenslauf

Helmut Becker

geboren am 6. September 1946 in Garbenteich (Kreis Gießen)  
als Sohn des Schriftsetzers Heinrich Becker und seiner  
Ehefrau Marie Becker, geb. Stumpf, verheiratet seit  
Januar 1973 mit der Lehrerin Ursula Becker-Habbig, geb. Habbig.  
Kinder: Rolf Becker, geboren am 28.4.1973 und Bernd Becker,  
geboren am 14.6.1975.

Volksschule ab Ostern 1953 bis Ostern 1957 in der Reb-  
stöcker Schule in Frankfurt.

Gymnasium ab Ostern 1957 im Goethe-Gymnasium in Frankfurt.  
Abitur am 28.2.1966

Vom 1.4.1966 bis 30.9.1967 Wehrdienst bei der Bundeswehr.  
Studium der Physik ab dem Wintersemester 1967/68 an der  
Johann Wolfgang Goethe Universität in Frankfurt am Main.  
Diplom-Vorprüfung in Physik am 23.10.1969

Diplomarbeit ab Oktober 1970 im Physikalischen Institut  
der Universität Frankfurt unter Anleitung von Professor  
Dr. U. Gerhardt über den Einfluß des Oberflächenpotentials  
auf die Winkelverteilung der Photoemission an Gold- und  
Germaniumfilmen.

Seit 1.4.1971 studentische Hilfskraft am Physikalischen  
Institut.

Diplom-Hauptprüfung in Physik am 18.7.1972

Seit November 1972 wissenschaftlicher Mitarbeiter am  
Physikalischen Institut.

Seit 1975 Mitglied des Direktoriums des Physikalischen  
Instituts.



## Liste der Veröffentlichungen

H.Becker, E.Dietz, and U.Gerhardt

Preparation and Characteristics of a channel electron multiplier.

Rev.Scient.Instruments 43, 1587 (1972)

H.Becker, E.Dietz, and U.Gerhardt

Photoemission from copper: its dependence on energy, angle of emission and surface orientation.

Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Koch, Haensel, and Kunz Editors, Braunschweig 1974, p.561

H.Becker, E.Dietz, U.Gerhardt, and H.Angermüller

Momentum distribution of photoelectrons emitted from Cu and Ag single crystals, and its polarization dependence.

Physical Review B 12, 2084 (1975)

E.Dietz, H.Becker, and U.Gerhardt

Polarization dependence of angular resolved photoemission from d-bands of Cu.

Physical Review Letters 36, 1397 (1976)

H.Becker and U.Gerhardt

Selection Rule Effects in the Angular Resolved Photoemission for Si and GaAs.

Physics of Semiconductors

Proceedings of the 13th International Conference, Rome 1976

F.G.Fumi Editor.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren:

Bass, Bauer, Bundke, Dänzer, Doiwa, Franz, Fröhlich, Fulde, Gebhardt, Gerhardt, Huber, Langbein, Martienssen, Mohler, Mrowka, Neumann, Pilkuhn, Queisser, Royen, Stummel, Treusch, Waldschmidt.





